JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN
DER
C H E M I E.

HERAUSGEGEBEN

VON

A. v. BAEYER, O. WALLACH, E. FISCHER,
C. GRAEBE, TH. ZINCKE UND J. THIELE.

BAND **411.**

THE PENNSYLVANIA STATE COLLEGE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

LEIPZIG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG
1916.

Digitized by Google

54.053
G...9
v.411-12

Digitized by Google

Inhaltsanzeige des 411. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Frankfurt. (Institut des Physikalischen Vereins.):

Freund, Martin, und Karl Fleischer, Untersuchungen über das Berberin. (Dritte Abhandlung.) 1

Freund, Martin, und Karl Fleischer, Synthese von Indandionen. (Fünfte Abhandlung.) 14

Mitteilung aus dem allgemeinen chemischen Institut der Universität Göttingen:

Borsche, W., Über Oxoniumverbindungen. (Zweite Abhandlung.) Borsche, W., und K. Wunder, Über Oxoniumverbindungen mit reaktivem Methylen 38

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Zürich:

Pfeiffer, Paul, Lichtchemische Synthese von Indolderivaten 72

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Kiel:

Harries, C., Nachtrag zu meiner IV. Abhandlung: Über die Einwirkung von Ozon auf organische Verbindungen 158

Zweites Heft.

Mitteilung aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Giessen:

Schaum, Karl, Karl Schaeling und Friedrich Klausing, Über hylotrop-isomere Körperformen. (Dritte Abhandlung.) 161

Aus dem chemischen Institut zu Marburg:

Zinke, Th., Untersuchungen über Naphthsultam. (Erste Mitteilung.) Zincke, Th., und C. Jülicher, Über Isonaphthsultam und über Chlorderivate des Naphthsultams, des Dihydro- und des Tetrahydronaphthsultams 195

87867

Digitized by Google

Seite

Mitteilungen aus dem medizinisch-chemischen Institut der Universität Bern:

Abelin, J., und M. Perelstein, Über ω-Sulfonsäuren des Salicylsäure-p-aminophenylesters und ihre Derivate. (I. Mitteilung.) 216

Abelin, J., Über ω-Sulfonsäuren des Salicylsäure-p-aminophenylesters und ihre Derivate. (II. Mitteilung.) . . . 229

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel:

Mumm, Otto, Über die Mellithsänre und ihre stickstoffhaltigen Derivate 244

Drittes Heft.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel:

Horrmann, Paul, Beiträge zur Kenntnis des Pikrotoxins 273

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald:

Dimroth, Otto, und Reinhold Fick, Über den Farbstoff des Kermes. (Dritte Abhandlung.) 315

Dimroth, Otto, und Ernst Schultze, Abbau von Oxyanthrachinonen zu Derivaten des Naphthochinons . 339

Dimroth, Otto, nnd Ernst Schultze, Über Anthradichinone 345

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Upsala:

Almström, G. Karl, Über einige Pyrrolabkömmlinge. (Dritte Mitteilung.) 350

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN DER CHEMIE.

411. Band.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Frankfurt. (Institut des Physikalischen Vereins.)

Untersuchungen über das Berberin;

von *Martin Freund* und *Karl Fleischer.*

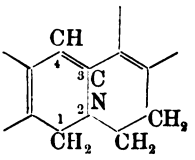
[Dritte Abhandlung.][1])

(Eingegangen am 8. Juli 1915.)

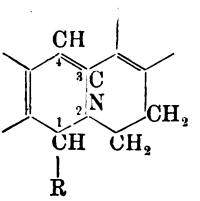
Über Azoderivate der 1-R-Dihydroberberine.

In der zweiten Abhandlung[2]) haben wir gezeigt, daß das Dihydroberberin (I) wie seine Homologen, die 1-R-Dihydroberberine (II), in Stellung 4 ein Wasserstoffatom von großer Reaktionsfähigkeit besitzen, welches schon bei der Einwirkung von Jodmethyl durch Methyl ersetzt wird, wobei allgemein die Jodhydrate der 1-R-4-Methyldihydroberberine (III) entstehen.[3])

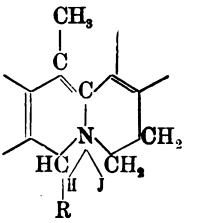
I



II



III



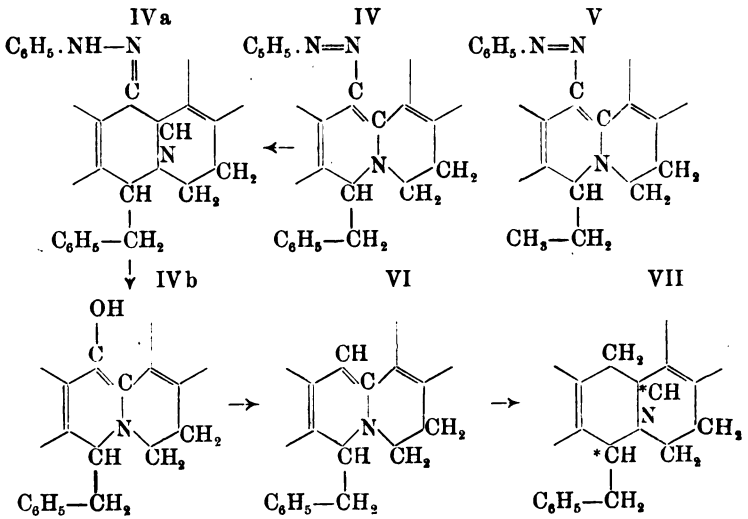
[1]) Vgl. diese Annalen **397**, 1 (1913); **409**, 188 (1915).
[2]) Diese Annalen **409**, 190 (1915).
[3]) Im Falle des Dihydroberberins ist R = H.

Digitized by Google

Der überraschende Verlauf dieser Reaktion ließ es wünschenswert erscheinen, zu untersuchen, ob der an Kohlenstoffatom 4 haftende Wasserstoff auch gegen andere Agenzien sich reaktionsfähig erweist.

Während metallisches Natrium auf die benzolische Lösung der 1-R-Dihydroberberine ohne Einwirkung blieb, zeigten sich sowohl das Dihydroberberin wie auch die 1-R-Dihydroberberine in ausgezeigneter Weise zur Umsetzung mit Diazoniumlösungen befähigt, wobei die Diazogruppe in die Stellung 4 des Berberinmoleküls eintritt. In der vorliegenden Mitteilung sollen die Versuche, die mit den 1-R-Dihydroberberinen, namentlich mit dem 1-Benzyldihydroberberin, ausgeführt worden sind, beschrieben werden.

Bei der Einwirkung von Diazoniumsulfatlösung auf 1-Benzyldihydroberberin wurde eine prächtig krystallisierende, intensiv rot gefärbte Base vom Schmelzp. 185° erhalten, deren Zusammensetzung $C_{33}H_{29}N_3O_4$ darauf hinweist, daß der Rest $C_6H_5.N_2$— in das Molekül eingetreten ist. Die Base, der man die Formel IV zuerteilen muß, wäre als *Benzol-azo-4-[1-benzyldihydroberberin]* zu benennen. In analoger Weise konnte bei Anwendung von 1-Äthyl-

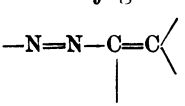


Digitized by Google

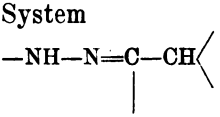
dihydroberberin als Ausgangsmaterial eine bei 216° schmelzende Base der Zusammensetzung $C_{28}H_{27}N_3O_4$ gewonnen werden, die entsprechend als *Benzol-azo-4-[1-äthyldihydroberberin]* (Formel V) zu bezeichnen ist.

Die Untersuchung der Benzylverbindung ergab, daß sie reduzierenden Agenzien gegenüber ziemlich empfindlich ist. Man hätte erwarten sollen, daß die Reaktion wie bei anderen Azokörpern verlaufen und daß Aufspaltung an der Stickstoffdoppelbindung erfolgen würde, wobei die Bildung von Anilin und 1-Benzyl-4-amido-dihydroberberin zu erwarten gewesen wäre. Bei kurzer Einwirkung von Zinkstaub auf die essigsaure Lösung des Azokörpers wurde jedoch nichts anderes wie 1-Benzyldihydroberberin (VI) isoliert. Erhitzt man längere Zeit, so entsteht ein Gemisch der Dihydro- und der wahren Tetrahydrobase (VII).[1]) Bei der elektrolytischen Reduktion tritt ein Gemisch der beiden racemischen Tetrahydrobasen[2]) (VII) auf.

Dieser auffällige Befund läßt sich vielleicht durch das Vorhandensein einer konjugierten Doppelbindung



erklären, die zunächst durch Anlagerung von 1 Mol. Wasserstoff in das System



übergeht. Durch hydrolytische Spaltung des so entstandenen Phenylhydrazons (IVa) könnte das 1-Benzyl-4-hydroxy-dihydroberberin (IVb) entstehen, das seinerseits zu 1-Benzyl-dihydroberberin bzw. der Tetrahydroverbindung reduzierbar wäre.

Die Kupplungen von 1-Benzyldihydroberberin mit aus Sulfanilsäure, α- und β-Naphthylamin dargestellten Di-

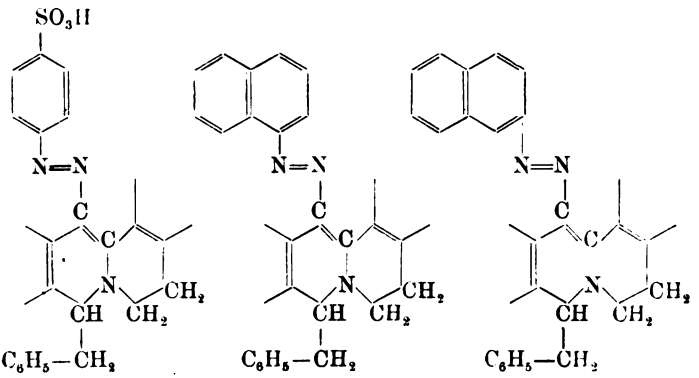
[1]) Diese Annalen **397**, 31 (1913).

[2]) Diese Annalen **397**, 5, 32 (1913).

Digitized by Google

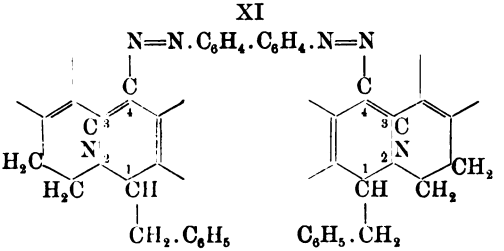
azoniumlösungen führten zu Körpern, denen die Formeln VIII, IX und X entsprechen, die wir mit den Namen „*p-Benzolsulfosäure-azo-4-[1-benzyldihydroberberin]*“ und „*α-(bzw. β)-Naphthalin-azo-4-[1-benzyldihydroberberin]*“ belegen wollen.

VIII IX X



In gleicher Weise entstand durch Kupplung von 1-Benzyldihydroberberin mit einer aus Benzidin bereiteten Tetrazochloridlösung ein hochmolekularer Tetrazokörper der Zusammensetzung $C_{66}H_{56}N_8O_8$, dem Formel XI zukommt und für den wir den Namen *Biphenyl-p,p'-di-[azo-4-(1-benzyldihydroberberin)]* vorschlagen möchten.

XI

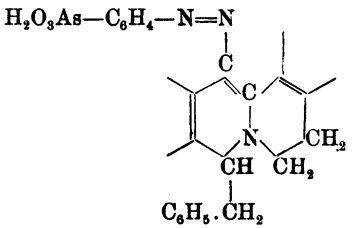


Auf dem Wege über die Diazoniumlösung gelang es auch, den Rest der Arsanilsäure in das Molekül des 1-Benzyldihydroberberins einzuführen. Es wurde dabei eine Substanz von saurem Charakter und der Zusammensetzung $C_{33}H_{30}N_3O_7As$ erhalten, der die Formel XII

Digitized by Google

entspricht und die wir *p-Benzolarsinsäure-azo-4-[1-benzyl-dihydroberberin]* benennen wollen.

XII



Auch das mit Sulfanilsäure erhaltene Kupplungsprodukt besitzt sauren Charakter; sonst sind die hier beschriebenen Substanzen basischer Natur und es ist erwähnenswert, daß die sauren Lösungen dieser Verbindungen durchwegs heller gefärbt sind wie die z. T. sehr intensiv gefärbten chloroformischen Lösungen der freien Basen.

Durch die vorstehend beschriebenen Reaktionen ist aufs neue dargetan, daß im Molekül der 1-R-Dihydroberberine ein sehr reaktionsfähiges Wasserstoffatom enthalten ist und es soll späteren Untersuchungen vorbehalten sein, festzustellen, welche Atomgruppierung für das Zustandekommen dieser erhöhten Reaktivität wesentlich ist. Soviel scheint festzustehen, daß das reaktionsfähige Wasserstoffatom eine spezifische Eigenschaft des Dihydroberberins und seiner Homologen ist, denn das Berberinsulfat ist, wie wir festgestellt haben, zur Kupplung mit Diazoniumlösungen *nicht* befähigt. Auch das Narkotin, das, wie wir vor einiger Zeit gezeigt haben[1]), ein reaktionsfähiges Wasserstoffatom besitzt, so daß es mit Opiansäure und Formaldehyd kondensiert werden kann, vermag mit Diazoniumlösungen nicht zu reagieren.

Bei dieser Gelegenheit soll erwähnt werden, daß wir das 1-Benzyldihydroberberin auch mit Michlers Keton mit Hilfe von Phosphoroxychlorid kondensieren konnten,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 45, 1171 (1912).

Digitized by Google

eine Reaktion, die der Bildung von Krystallviolett aus Michlers Keton und Dimethylanilin ähnlich zu sein scheint, die wir vor der Hand aber nicht weiter verfolgt haben, da das entstehende Reaktionsprodukt keine Krystallisationsfähigkeit besaß.

Experimentelles.

Kupplung von Anilin mit 1-Benzyldihydroberberin.

Zu einer eiskalten, aus 9,3 g Anilin (0,1 Mol), 150 g Eis, 19,5 g konz. Schwefelsäure und 50 ccm 2n-Natriumnitritlösung bereiteten Lösung von Diazoniumsulfat wurde unter Umrühren eine ebenfalls eiskalte Lösung von 42,7 g Benzyldihydroberberin (0,1 Mol) in 300 ccm Essigsäure (50prozentig) zufließen gelassen. Momentan trat dabei Farbvertiefung ein. Die intensiv rote Lösung, aus der sich sogleich das Salz der Farbbase in zunächst öliger Form abzuscheiden begann, wurde mit verd. Ammoniak übersättigt, wobei das *Benzol-azo-4-[1-benzyldihydroberherin*] (Formel IV) als tiefroter, flockiger Niederschlag gefällt wurde. Derselbe wurde abgesaugt und zweimal mit je 100 ccm absol. Alkohol je eine Viertelstunde auf dem Wasserbade zum gelinden Sieden erwärmt, wodurch die Substanz als krystallinisches, rotes Pulver vom Schmelzp. 180—182° erhalten wurde (45 g), das zu weiteren Versuchen genügend rein war. Zur Analyse wurde die in Alkohol schwer, in Chloroform leicht lösliche Base aus einem Gemisch beider in dunkelroten glitzernden Kristallen erhalten, die sich unter dem Mikroskop als rhombische Tafeln darboten, deren zwei gegenüberliegende Ecken abgestumpft waren und die bei 185° schmolzen.

I. 0,1312 g (bei 110° vakuumtrocken) gaben 0,3602 CO_2 und 0,0714 H_2O.
II. 0,1314 g gaben 0,3600 CO_2 und 0,0676 H_2O.
III. 0,1784 g „ 12,2 ccm Stickgas bei 764 mm Druck u. 17°.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{38}H_{39}N_3O_4$	Gef. I	II	III
C	74,54	74,87	74,71	—
H	5,50	6,09	5,71	—
N	7,90	—	—	7,94

Die Salzlösungen der Base sind gelbrot, heller als die Lösungen der Base gefärbt.

Das *Chlorhydrat* krystallisiert beim Erwärmen der Base mit Alkohol und Salzsäure in gelbroten, glitzernden, zu Drusen vereinigten Tafeln, die sich bei 140° schwarz färben und sich bei 146° unter Aufblähen zu zersetzen beginnen.

Das *Sulfat* scheidet sich beim Erwärmen der Base mit Alkohol und Schwefelsäure als gelbrotes, glitzerndes Krystallpulver (rechteckige Tafeln) ab. Verändert sich bei 170° und beginnt sich gegen 180° unter Aufblähen zu zersetzen.

Beide Salze sind stark lichtempfindlich und färben sich nach kurzer Zeit dunkelrot.

Jodmethylat. 1,5 g Base wurden mit 2 ccm Jodmethyl 3 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt, aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform umkrystallisiert, bildete intensiv rote, winzige Täfelchen, die sich bei 213° zersetzten.

0,1370 g (bei 110° im Vakuum getrocknet) gaben 0,3040 CO_2 und 0,0580 H_2O.

	Ber. für $C_{33}H_{39}N_3O_4 . CH_3J$	Gef.
C	60,61	60,52
H	4,80	4,74

Reduktionsmittel und Benzol-azo-4-[1-benzyldihydroberberin].

A. Zinkstaub und Essigsäure.

Einer warmen Lösung von 1 g Base in 10 ccm Eisessig und 5 ccm Wasser wurden 2 g Zinkstaub zugesetzt und 4 Minuten mäßig erwärmt. Sodann wurde vom Zink abgegossen und aus der essigsauren Lösung durch verd. Ammoniak eine Base gefällt, die zunächst mit wenig Alkohl ausgekocht und dann aus einem Ge-

Digitized by Google

misch von Alkohol und Chloroform umkrystallisiert bei 163° schmolz und sich mit *1-Benzyldihydroberberin* identisch erwies.

Bei einem anderen in ähnlicher Weise ausgeführten Versuch, bei dem aber $1^3/_4$ Stunden erwärmt worden war, entstand ein Gemisch von 1-Benzyldihydro- und 1-Benzyltetrahydroberberin.

B. Elektrolytische Reduktion.

Eine Lösung von 10 g Base in 400 ccm Alkohol und 200 ccm Wasser wurde mit 55 ccm Schwefelsäure (30prozentig) versetzt und an einer formierten Bleikathode (einseitige Fläche 294 cm^2) mit 10—13 Amp. zwischen 30—40° reduziert. Während der Reduktion wurden nach und nach zur Erhaltung der Stromstärke noch 20 ccm 30prozentige Schwefelsäure hinzugefügt. Nach $4^1/_2$ Stunden war die anfangs tiefrote Lösung hellgelb geworden; mit verd. Ammoniak wurde sodann ein hellgrauer, krystallinischer Niederschlag gefällt (8 g). Aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform schieden sich zunächst 3,6 g grauweißer, glitzernder Krystalle ab, die bei 163—165° schmolzen und die durch Analyse und Mischprobe als *1-Benzyltetrahydroberberin* identifiziert wurden.

Aus den Mutterlaugen dieser Substanz schieden sich nach mehrtägigem Stehen warzenförmige Krystallaggregate ab, die nach dem Abpressen auf Ton (1,4 g) zuerst mit Alkohol ausgekocht, dann aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Da sich das erhaltene bei 141—142° schmelzende, grauweiße Krystallpulver mit 1-Benzyltetrahydroberberin isomer erwies, so liegt hier die früher[1]) mit dem unscharfen Schmelzp. 126° beschriebene *Pseudo*-verbindung in reinem Zustand vor.

0,1244 g gaben 0,3452 CO_2 und 0,0702 H_2O.

	Ber. für $C_{27}H_{27}NO_4$	Gef.
C	75,48	75,68
H	6,34	6,31

[1]) Diese Annalen **397**, 32 (1913).

Digitized by Google

Kupplung von Anilin mit 1-Äthyldihydroberberin. Benzol-azo-4-[1-äthyldihydroberberin] (Formel V).

Eine eiskalte Lösung von 3,7 g 1-Äthyldihydroberberin (0,01 Mol) in 40 ccm 50prozentiger Essigsäure wurde auf einmal unter Umrühren zu 30 ccm eiskalter Diazolösung[1]) hinzugefügt. Nachdem sich aus der roten Lösung auf Zusatz von 20 g festem Natriumacetat das Salz der Farbbase in öliger Form abschied und keine Neigung zum Krystallisieren zeigte, wurde durch Übersättigen mit verd. Ammoniak die tiefrote Farbbase ausgefällt, die abgesaugt, auf Ton abgepreßt, aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform als tiefrotes, glitzerndes Krystallpulver von Kupferglanz erhalten wurde. Unter dem Mikroskop wurden fächerförmig aneinandergelagerte, rechteckige, langgestreckte Säulen beobachtet. Schmelzp. 216° (1,9 g).

I. 0,1332 g (bei 110° im Vakuum getrocknet) gaben 0,3504 CO_2 und 0,0660 H_2O.

II. 0,1488 g gaben 11,8 ccm Stickgas bei 19° u. 749 mm Druck.

	Ber. für $C_{28}H_{27}N_3O_4$	Gef. I	II
C	71,60	71,74	—
H	5,80	5,54	—
N	8,95	—	8,93

Aus den Mutterlaugen schieden sich noch 0,5 g etwas weniger reines Material ab.

Kupplung von Sulfanilsäure mit 1-Benzyldihydroberberin.

4,2 g Sulfanilsäure, gelöst in einer Lösung von 1,5 g Natriumcarbonat in 50 ccm Wasser, wurden in der Kälte mit 10 ccm 2n-Nitritlösung versetzt und hierauf 4 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19). die mit der gleichen Menge Wasser verdünnt wurden, hinzugefügt. In die so bereitete 0° warme Diazolösung wurde eine Lösung von

[1]) Dieselbe wurde bereitet aus 9,3 g Anilin, 150 g Eis, 19,5 g konz. Schwefelsäure und 50 ccm 2n-Natriumnitritlösung. Das Gemisch wurde auf ein Volumen von 300 ccm aufgefüllt.

Digitized by Google

8,5 g 1-Benzyldihydroberberin in 80 ccm 50prozentiger Essigsäure unter Umrühren schnell zulaufen gelassen. Nach erfolgter Kupplung, als sich ein gelbroter Niederschlag abzuscheiden begann, wurde mit verd. Schwefelsäure übersättigt, wobei *p-Benzolsulfosäure-4-[1-benzyldihydroberberin]* (Formel VIII) erhalten wurde. Dieselbe war in Alkohol sehr schwer löslich und krystallisierte aus heißem Eisessig in rötlich gelben, zu Bündeln vereinigten Spießen. Zersetzungsp. 274° unter Aufblähen.

I. 0,1400 g (70 Min. bei 110° im Vakuum getrocknet) gaben 0,3308 CO_2 und 0,0616 H_2O.

II. 0,1394 g gaben 8,6 ccm Stickgas bei 17° u. 756 mm Druck.

	Ber. für $C_{33}H_{28}N_3O_4.SO_3H$	Gef. I	II
C	64,79	64,43	—
H	4,78	4,92	—
N	6,89	—	7,09

Die Substanz ist sehr lichtempfindlich und färbt sich am Lichte in kurzer Zeit oberflächlich rot.

Kupplung von α-Naphthylamin mit 1-Benzyldihydroberberin. α-Naphthalin-azo-4-[1-benzyldihydroberberin] (Formel IX).

In eine aus 2,9 g α-Naphthylamin, 4 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19), 50 ccm Wasser und 10 ccm 2n-Nitritlösung bereitete, eiskalte Diazolösung wurde eine ebenfalls eiskalte Lösung von 8,5 g 1-Benzyldihydroberberin in 80 ccm 50prozentiger Essigsäure ziemlich schnell unter Umrühren eingegossen. Als sich aus der tiefroten Lösung ein Niederschlag abzuscheiden begann, wurde mit verd. Ammoniak übersättigt und der flockige, gut filtrierbare Niederschlag scharf abgesaugt und sodann mit 40 ccm abs. Alkohol auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt. Dabei ging die Substanz in den krystallinischen Zustand über und wurde als ein bei 204° schmelzendes, braunschwarzes Pulver erhalten (10,4 g). Die Substanz war in Chloroform leicht, in Alkohol schwer löslich und krystallisierte aus einem Gemisch beider in winzigen Nädelchen, die bei 218° schmolzen und auf Ton

Digitized by Google

ein dunkelbraunes Krystallpulver mit grünlichem Schimmer bildeten.

I. 0,1326 g (bei 110° im Vakuum getrocknet) gaben 0,3710 CO_2 und 0,0644 H_2O.

II. 0,1810 g gaben 11,4 ccm Stickgas bei 17° u. 754 mm Druck.

	Ber. für $C_{37}H_{31}N_3O_4$	Gef. I	II
C	76,40	76,32	—
H	5,37	5,43	—
N	7,23	—	7,21

Die Substanz löst sich in Chloroform mit dunkelroter Farbe.

Kupplung von β-Naphthylamin mit 1-Benzyldihydroberberin. β-Naphthalin-azo-4-[1-benzyldihydroberberin] (Formel X).

Die Reaktion wurde mit denselben Mengenverhältnissen und unter denselben Versuchsbedingungen, wie beim α-Naphthylamin angegeben, ausgeführt. Die mit Ammoniak abgeschiedene Base, mit Alkohol angewärmt, besaß jedoch keine Neigung, in den krystallinischen Zustand überzugehen. Sie wurde daher durch Erwärmen mit Alkohol und verd. Schwefelsäure in das krystallinische *Sulfat* übergeführt, das abgesaugt und aus verd. Alkohol in rotgelben Nädelchen erhalten wurde, die sich beim Erhitzen dunkel färbten und sich bei 191° unter Aufblähen zersetzten.

I. 0,1306 g (bei 110° im Vakuum getrocknet) gaben 0,3120 CO_2 und 0,0596 H_2O.

II. 0,2120 g gaben 11,4 ccm Stickgas bei 19° u. 756 mm Druck.

	Ber. für $C_{37}H_{31}N_3O_4.SO_4H_2$	Gef. I	II
C	65,34	65,18	—
H	4,90	5,11	—
N	6,18	—	6,12

Auch die aus dem krystallisierten Sulfat regenerierte Base besaß keine Neigung zu krystallisieren. Sie bildete nach dem Fällen mit Ammoniak und Erwärmen mit etwas Alkohol ein dunkelrotes, amorphes Pulver.

Digitized by Google

Kupplung von Benzidin mit 1-Benzyldihydroberberin. Biphenyl-p,p'-di-[azo-4-(1-benzyldihydroberberin)] (Formel XI).

Eine aus 1,8 g Benzidin techn. (0,01 Mol), 4 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19), 50 ccm Wasser und 10 ccm 2n-Nitrit hergestellte eiskalte Diazolösung wurde unter Umrühren mit einer ebenfalls eiskalten Lösung von 8,5 g 1-Benzyldihydroberberin (0,02 Mol) in 80 ccm 50prozentiger Essigsäure versetzt. Als sich aus der tiefroten Lösung ein roter flockiger Niederschlag auszuscheiden begann, wurde mit verd. Ammoniak übersättigt, die dunkle, flockige Fällung scharf abgesaugt und mit etwa 50 ccm absol. Alkohol einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, wobei die Base in kompakterer, pulvriger Form erhalten wurde. Sie wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet (8,5 g). Aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform umgelöst, wurde die Base als braunschwarzes, amorphes Pulver gewonnen, das oberhalb 180° zu sintern und oberhalb 200° zu schmelzen begann.[1])

I. 0,1336 g (bei 110° im Vakuum getrocknet) gaben 0,3678 CO_2 und 0,0634 H_2O.

II. 0,1100 g gaben 7,6 ccm Stickgas bei 15° und 756 mm Druck.

	Ber. für $C_{66}H_{56}N_6O_8$ (Mol.-Gew. 1060,5)	Gef. I	Gef. II
C	74,64	75,09	—
H	5,32	5,31	—
N	7,92	—	8,01

Die Base löst sich in Chloroform mit intensiver, violett-roter Farbe. Die Lösung in verd. Essigsäure ist blutrot gefärbt.

Kupplung von Arsanilsäure mit 1-Benzyldihydroberberin. p-Benzolarsinsäure-azo-4-[1-benzyldihydroberberin] (Formel XII).

5,6 g arsanilsaures Natrium (Atoxyl), gelöst in 200 ccm Wasser, wurden mit 36 ccm n/1-Salzsäure und

[1]) Das nicht umgelöste Material besaß die gleichen Schmelzpunktseigenschaften.

Digitized by Google

dann mit 10 ccm 2n-Nitritlösung versetzt.[1]) Zu der so bereiteten Diazolösung wurde bei einer Temperatur von 1—2° eine Lösung von 8,6 g 1-Benzyldihydroberberin in 80 ccm 50prozentiger Essigsäure hinzugefügt, worauf sich sofort ein rotgelber, pulvriger Niederschlag abschied, der abgesaugt und aus verd. Alkohol umkrystallisiert ein rotgelbes, glitzerndes Krystallpulver (8,7 g) lieferte, das bei 275° noch nicht geschmolzen war.

0,2390 g (bei 80° im Vakuum getrocknet) gaben 13,2 ccm Stickgas bei 17° und 756 mm Druck.

	Ber. für $C_{38}H_{30}N_3O_7As$	Gef.
N	6,41	6,35

Die Substanz löst sich in Soda oder Ammoniak mit tiefroter Farbe.

Durch Verreiben der freien Säure mit Natronlauge (1 : 1) kann das Natriumsalz als tiefrotes, krystallinisches Pulver erhalten werden, das in kaltem Wasser spielend leicht mit neutraler Reaktion und roter Farbe löslich ist.

Kondensation von 1-Benzyldihydroberberin mit Michlers Keton.

Beim Zufügen von 10 ccm Phosphoroxychlorid zu einem Gemisch von 4,3 g 1-Benzyldihydroberberin und 2,7 g Michlers Keton (molekulare Mengen) trat sofort Grünfärbung ein. Nach fünfstündigem Erhitzen im siedenden Wasserbade mit Steigrohr wurde mit Wasser zersetzt. Beim Übersättigen mit Ammoniak fiel ein dunkler, schlecht filtrierender Niederschlag, der auf Ton ein schwarzes Pulver bildet. Dasselbe zeigte wenig Neigung zum Krystallisieren und löste sich in Alkohol oder Chloroform mit intensiver violett-roter, in verd. Salzsäure mit schöner smaragdgrüner Farbe auf. In verd. Essigsäure löste sich das Produkt mit braunroter Farbe, auf Zusatz von Salzsäure erfolgte ein Farbenumschlag nach grün.

[1]) Vgl. Ehrlich und Bertheim, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3297 (1907).

Digitized by Google

Synthese von Indandionen;

von *Martin Freund* und *Karl Fleischer.*

[Fünfte Abhandlung.][1])

(Eingegangen am 8. Juli 1915.)

Zur Konstitution der Mellophan- und Prehnitsäure.

Beim Abbau der Mellithsäure erhielt Baeyer[2]) eine Anzahl von Carbonsäuren des Benzols, von denen, wie er zeigte, drei als isomere Tetracarbonsäuren anzusehen waren. Hinsichtlich der Anordnung ihrer Carboxylgruppen im Benzolkern vermochte er noch keine endgültige Entscheidung zu treffen, doch neigte er aus mehreren Gründen[3]) der Ansicht zu, daß die Pyromellithsäure als die symmetrische, die Mellophansäure als die vizinale Verbindung zu betrachten sei, und daß die Carboxyle der Prehnitsäure die 1,2,3,5-Stellung einnähmen. Um Beweise für die Konstitution der Pyromellith- und Mellophansäure beizubringen, oxydierte O. Jacobsen[4]) zwei Tetramethylbenzole, die er für Durol und Isodurol hielt, und gelangte so zu zwei Benzoltetracarbonsäuren. Auf Grund dieser Untersuchungen kam er zu dem Schlusse, daß die Pyromellithsäure die von Baeyer angegebene symmetrische Konstitution habe, die Carboxyle der Mellophansäure jedoch in 1,2,3,5-Stellung angeordnet seien. Für die Prehnitsäure blieb demgemäß nur noch die vizinale Formel übrig.[5]) Diese Ansichten Jacobsens haben allenthalben Eingang in die Literatur gefunden.

[1]) Diese Annalen **337**, 291 (1910); **399**, 182 (1913); **402**, 51 (1913); **409**, 268 (1915).

[2]) Diese Annalen Suppl. **7**, 1ff. (1870); **166**, 325ff. (1873).

[3]) Diese Annalen Suppl. **7**, 51 (1870); **166**, 342 (1873); Ber. d. d. chem. Ges. **2**, 94 (1868).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 2517 (1884).

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 2518 (1884).

Digitized by Google

Neuerdings sind nun Bamford und Simonsen[1]) in bezug auf die Konstitution der Mellophan- und Prehnitsäure zu der ursprünglichen Auffassung Baeyers zurückgekehrt. Denn einerseits gelangten sie durch oxydativen Abbau von 1,4-Dimethylnaphthalin zur Mellophansäure, die daher als die vizinal gebaute Säure zu betrachten ist, andererseits erhielten sie bei der Oxydation der Mesitylencarbonsäure Prehnitsäure, was dafür spricht, daß in dieser Verbindung die vier Carboxyle in 1,2,3,5-Stellung angeordnet sind.

Zur Nachprüfung dieser Angaben haben wir die in den vorangehenden Mitteilungen von uns beschriebene Methode zur Darstellung von aromatischen Polycarbonsäuren aus Indandionen herangezogen.

Bei der Einwirkung von *Diäthylmalonylchlorid* auf *p-Xylol* entsteht ein bei 51—52° schmelzendes Indandion der Zusammensetzung $C_{15}H_{18}O_2$, für das einzig und allein die Formel II in Betracht kommt und welches „*Benz-4,7-dimethyl-2-diäthylindan-1,3-dion*" zu benennen ist. Dieses Indandion läßt sich in verschiedener Weise abbauen. Durch hydrolytische Aufspaltung geht es zunächst in die *Benzol-2,5-dimethyl-6-diäthylacetyl-1-carbonsäure* $C_{15}H_{20}O_3$ (Schmelzp. 150°) über, welcher die Formel I zukommen muß, und die, in Übereinstimmung hiermit, sich als nicht esterifizierbar erwies. Wird diese Spaltsäure mit Salpetersäure gekocht, so liefert sie das Anhydrid der *Benzol-3,6-dimethyl-1,2-dicarbonsäure*[2]) (IV), welches durch weitere Oxydation in eine Säure von der Zusammensetzung $C_{10}H_6O_8$ übergeführt werden kann. Dieselbe Säure entsteht aus dem Spaltprodukt I direkt, wenn man dieses mit Salpetersäure unter Druck erhitzt. Ein dritter und zugleich der kürzeste Weg führt vom Indan-

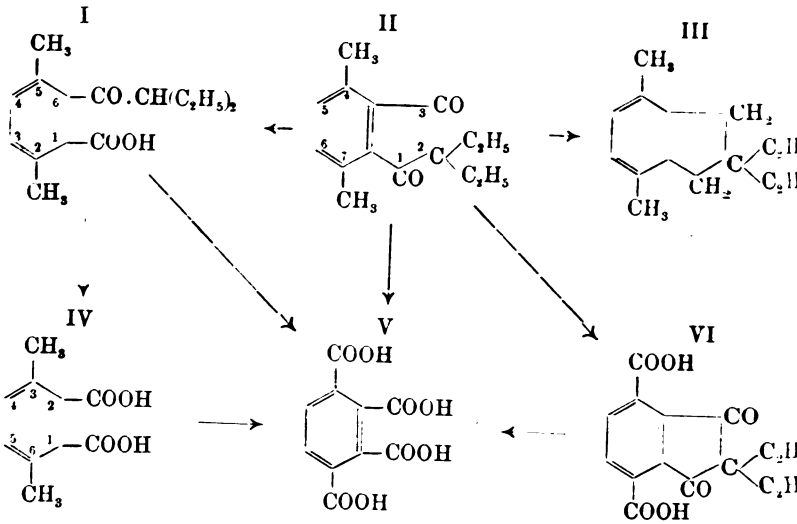
[1]) Journ. chem. Soc. **97**, 1908 (1910); Zentralbl. **1910**, I, 1704.

[2]) Dieses Anhydrid ist früher von Gucci und Grassi-Cristaldi durch Oxydation von Hyposantonin erhalten worden [Jahresber. f. Chem. **1891** (2), 2156 ff.].

Digitized by Google

dion II durch Behandlung mit Salpetersäure unter Druck zu der Säure $C_{10}H_6O_8$.

Sie hat im reinsten Zustande den Zersetzungsp. 241° und erwies sich in allen Eigenschaften *identisch* mit der Mellophansäure Baeyers. Ihre Bildung aus Tetrasubstitutionsprodukten des Benzols, in denen sich die Substituenten mit Sicherheit in Nachbarstellung befinden, ist im Einklang mit dem von Bamford und Simonsen[1]) erhaltenen Ergebnis, demzufolge die *Mellophansäure* die *1,2,3,4-Benzoltetracarbonsäure* (Formel V) ist. In Übereinstimmung hiermit ist ihr Verhalten beim Erhitzen. Sie geht dabei, wie wir feststellen konnten, unter Verlust von 2 Mol. Wasser in ihr Dianhydrid über.



Bei der direkten Darstellung der Mellophansäure aus dem Benz-4,7-dimethyl-2-diäthylindan-1,3-dion (II) durch Oxydation mittelst Salpetersäure unter Druck entsteht als Nebenprodukt eine Säure vom Schmelzp. 208 bis 211°, deren Zusammensetzung $C_{15}H_{14}O_6$ auf das Vorliegen des *Benz-4,7-dicarboxy-2-diäthylindan-1,3-dions* (VI)

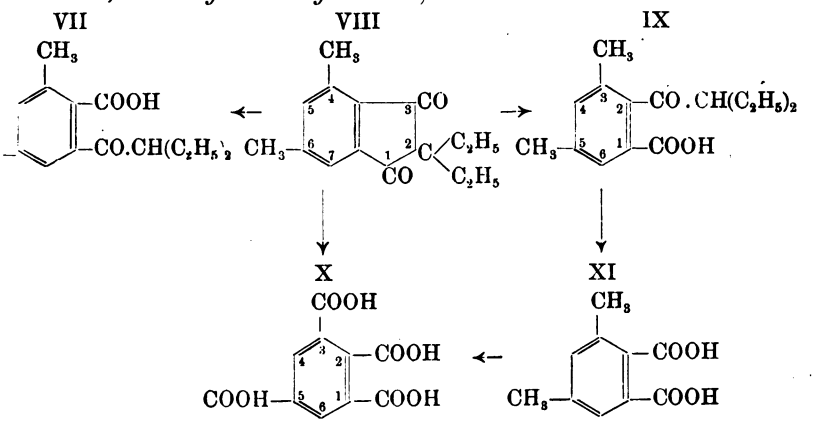
[1]) Journ. chem. Soc. 97, 1908 (1910); Zentralbl. 1910, II, 1704.

Digitized by Google

hinweist.[1]) Hieraus ist zu schließen, daß bei der Oxydation des Indandions zunächst die beiden Methylgruppen angegriffen werden, und der — trotz der Anwesenheit zweier Ketogruppen resistentere — Kohlenstofffünfring erst im weiteren Verlaufe der Reaktion abgebaut wird.

Der Kohlenwasserstoff, welcher dem Indandion (II) zugrunde liegt, wurde aus diesem nach der Methode von Clemmensen[2]) durch Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure dargestellt, wobei ein zwischen 140 bis 141° (13 mm) siedendes Öl der Zusammensetzung $C_{15}H_{22}$ erhalten wurde, in welchem das *4,7-Dimethyl-2-diäthylhydrinden* (III) vorliegt.

Um auf dem vorgezeichneten Wege auch die Konstitution der *Prehnitsäure* nachzuprüfen, wurde die Einwirkung von Diäthylmalonylchlorid auf meta-Xylol in den Kreis der Untersuchung gezogen. Dabei wurde ein zwischen 168 und 171° (12 mm) siedendes Öl erhalten, dessen Zusammensetzung $C_{15}H_{18}O_2$ auf das Vorliegen eines Dimethylbenzdiäthylindandions hinweist, für welches nur Formel VIII in Betracht kommen kann, und das daher als *Benz-4,6-dimethyl-2-diäthylindan-1,3-dion* zu bezeichnen ist.



[1]) Diese Verbindung ist ein höheres Homologes der von uns durch Oxydation des Cymoldimethylindandions erhaltenen Säure [vgl. diese Annalen **399**, 184 (1913)].

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1837 (1913).

Digitized by Google

Bei der hydrolytischen Aufspaltung dieser Substanz erscheint je nach der Richtung der Ringsprengung die Bildung der beiden Säuren VII und IX möglich. Daß aber der durch Kochen des Indandions mit Alkali erhaltenen Säure $C_{15}H_{20}O_3$ (Schmelzp. 126—127°) Formel IX zuzuerteilen ist, geht daraus hervor, daß sie leicht einen Methylester liefert, wozu eine Säure der Formel VII nach der V. Meyerschen Regel nicht befähigt wäre. Die Spaltsäure ist daher als *Benzol-3,5-dimethyl-2-diäthyl-acetyl-1-carbonsäure* zu benennen.

Sowohl bei der Oxydation mit Salpetersäure unter Druck als auch ohne Druck lieferte diese Substanz einen bei 181° unter Aufschäumen schmelzenden Körper der Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O_4$, in welchem die *Benzol-3,5-dimethyl-1,2-dicarbonsäure* (XI) vorliegt, deren bei 113 bis 116° schmelzendes Anhydrid schon von Noyes[1]) aus Acetylmesitylen erhalten worden ist.

Bei weiterer Oxydation geht dieses Anhydrid glatt in eine Benzoltetracarbonsäure über, die sich zwischen 253—262° zersetzt, und welche alle Eigenschaften der von Baeyer[2]) genau beschriebenen *Prehnitsäure* besitzt. Da diese Substanz durch Abbau eines Indandions erhalten wurde, dem, wie schon hervorgehoben, nur die Formel VIII zukommen kann, so ist damit der Nachweis erbracht, daß die *Prehnitsäure* als *1,2,3,5-Benzoltetracarbonsäure* (X) aufzufassen ist, ein Befund, der sich mit den Versuchsergebnissen von Bamford und Simonsen deckt.

Die Prehnitsäure konnte auch durch Oxydation des Indandions VIII mittelst Salpetersäure unter Druck *direkt* erhalten werden.

Mit amalgamiertem Zink und Salzsäure ließ sich das Indandion (VIII = XII) reduzieren, doch wurde nur bei einem Versuch ein Öl gewonnen, dessen Zusammensetzung $C_{15}H_{22}$ der Formel eines 4,6-Dimethyl-2-diäthyl-

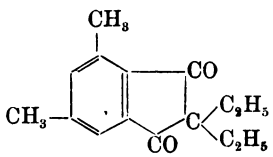
[1]) Amer. chem. Journ. **20**, 810 (1898).

[2]) Diese Annalen **166**, 328 ff. (1873).

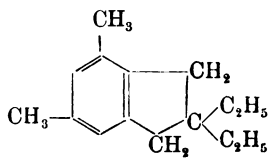
Digitized by Google

hydrindens (XIII) entsprach. Bei mehreren anderen in derselben Weise ausgeführten Versuchen entstand ein Produkt, dessen Analysen mehr auf einen um zwei Wasserstoffatome reicheren Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ hindeuteten, so daß hier Aufspaltung des Fünfrings unter Anlagerung von zwei weiteren Wasserstoffatomen anzunehmen wäre (Formel XIV oder XV).[1])

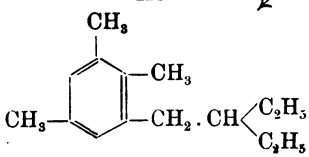
XII



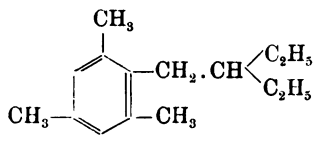
XIII



XIV



XV



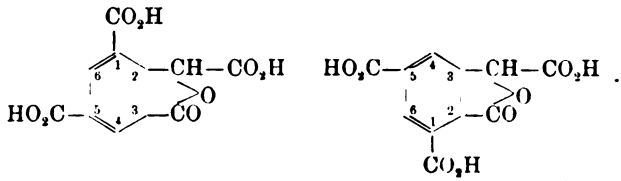
Nachdem die Konstitution der drei Tetracarbonsäuren des Benzols nunmehr mit Sicherheit feststeht, sei hier noch auf eine Angabe von Döbner[2]) hingewiesen, welche sich auf die damals herrschende Ansicht stützt, daß die Prehnitsäure als 1,2,3,4-Benzoltetracarbonsäure aufzufassen sei. Da Döbner diese Säure beim oxydativen Abbau einer Phthalidtricarbonsäure er-

[1]) Bezüglich einer Anzahl von Versuchen, die Kondensation von Diäthylmalonylchlorid mit Orthoxylol betreffend, sei auf die Dissertation von Max Praetorius, Zur Konstitution der Mellophan- und Prehnitsäure, Frankfurt 1915, verwiesen.

[2]) Diese Annalen **311**, 135 (1900). Mit den ebenfalls zu berichtigenden Angaben von Jacobsen [Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 2517 (1884)] und Töhl [Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 907 (1888)] haben sich bereits Bamford und Simonsen [Journ. chem. Soc. **97**, 1908 (1910)] auseinandergesetzt.

Digitized by Google

hielt, so faßte er auch diese Substanz als 1,2,3,4-Tetrasubstitutionsprodukt des Benzols auf und formulierte die Bildung derselben in entsprechender Weise. Nachdem es nunmehr bewiesen ist, daß die Prehnitsäure die 1,2,3,5-Stellung besitzt, kommen für die Döbnersche Phtalidtricarbonsäure folgende beide Formeln in Betracht:



Experimenteller Teil.

[Unter Mitarbeit von *Max Praetorius.*][1])

Kondensation von Diäthylmalonylchlorid mit para-Xylol.

In eine Lösung von 21,2 g Paraxylol und 39,2 g Diäthylmalonylchlorid in 100 ccm Schwefelkohlenstoff wurden 55—60 g feingepulvertes Aluminiumchlorid unter häufigem Umschütteln des Kolbens in fünf Portionen eingetragen. Nach dem Aufhören der Reaktion in der Kälte wurde der Kolben noch so lange auf dem Wasserbade erwärmt, als Salzsäuregas entwich. Drei in dieser Weise ausgeführte 0,2-molekulare Ansätze[2]) wurden nach dem Zersetzen mit Eis vereinigt, und daraus die nicht in Reaktion getretenen Komponenten durch Wasserdampf abgetrieben. Das im Kolben verbliebene, hellgelbe Öl wurde nach dem Erkalten mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mittelst Chlorcalcium getrocknet und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels durch weiteres Erwärmen bis 200° bei Atmosphärendruck eine fast farblose, leicht bewegliche, sauer reagierende Flüssigkeit

[1]) Vgl. Max Praetorius, Zur Konstitution der Mellophan- und Prehnitsäure. Diss. Frankfurt 1915.

[2]) Es empfiehlt sich, keine größeren als die hier angegebenen Mengen auf einmal zu kondensieren, da sonst die Ausbeute leidet.

Digitized by Google

von Fettsäuregeruch abdestilliert (etwa 10 g). Das zurückbleibende Öl wurde im Anschützkolben einer Vakuumdestillation unterworfen, wobei die Hauptmenge unter 14 mm Druck zwischen 164 und 165° überging.

Das so gewonnene *Benz-4,7-dimethyl-2-diäthylindan-1,3-dion*[1]) (Formel II) bildete ein hellgelbes, halogenfreies, aromatisch riechendes Öl,[2]) welches nach kurzem Stehen zu einer Krystallmasse erstarrte (96 g). Eine Probe derselben, auf Ton abgepreßt und einmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildete farblose, sechseckige Blättchen vom Schmelzp. 51—52°, welche in Benzol, Chloroform, Ligroin und Alkohol sehr leicht löslich waren.

I. 0,1666 g gaben 0,4796 CO_2 und 0,1172 H_2O.
II.[3]) 0,1142 g „ 0,3268 CO_2 „ 0,0828 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{18}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	78,26	78,50	78,03
H	7,86	7,88	8,11

Zu weiteren Versuchen wurde stets die nicht umkrystallisierte Krystallmasse verwendet.

Aufspaltung des Benz-4,7-dimethyl-2-diäthylindan-1,3-dions zur Benzol-2,5-dimethyl-6-diäthylacetyl-1-carbonsäure.
(Formel I.)

23 g des Indandions (0,1 Mol) wurden in einem Rundkolben mit etwa 60 ccm 50prozentiger Kalilauge bis zur Abscheidung eines festen, rotbraunen Kaliumsalzes ohne Rückfluß und unter beständigem Umschwenken

[1]) Dieses Indandion sowie die daraus resultierende Spaltsäure ist zuerst von Fräulein Dr. Martha Cohn im hiesigen Institut dargestellt worden (vgl. M. Cohn, Beitrag zur Kenntnis der Diäthylindandione und über eine Synthese des Pyrens, Diss. Freiburg 1913). Die Versuche wurden neuerdings in größerem Maßstabe wiederholt und weiter ausgearbeitet.

[2]) Seine Dichte wurde von M. Cohn mittelst Pyknometers zu 1,0518 bestimmt.

[3]) Mit öligem, noch nicht erstarrtem Indandion ausgeführt.

Digitized by Google

gekocht. Nach dem Abgießen des überschüssigen Ätzkalis wurde das Kaliumsalz in heißem Wasser gelöst. Beim Übersättigen der filtrierten Lösung mit Salzsäure fiel die *Benzol-2,5-dimethyl-6-diäthylacetyl-1-carbonsäure* als gelblichweißer, krystallinischer Niederschlag (20 g), der sich nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Ligroin in quadratischen Blättchen abschied, die bei 150° ohne Gasentwickelung schmolzen.

0,1312 g gaben 0,3492 CO_2 und 0,0894 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{20}O_3$	Gef.
C	72,54	72,59
H	8,12	7,62

Die Säure reizt heftig zum Husten und Niesen. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit intensiv gelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz auf. Durch Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure wurde die Säure nicht esterifiziert. Auch mit Phenylhydrazin tritt keine Kondensation ein. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt trat keine Lactonisierung ein.[1])

Oxydation der 2,5-Dimethyl-6-diäthylacetyl-1-carbonsäure zum Anhydrid der Benzol-3,6-dimethyl-1.2-dicarbonsäure.[2])

(Formel IV.)

12,4 g (0,05 Mol) der nicht umkrystallisierten Spaltsäure wurden mit 120 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) 2 Stunden in einem Rundkolben auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, wobei unter Entwickelung nitroser Gase Lösung eintrat. Dann wurde das Reaktionsprodukt in $^1/_2$ Liter Wasser gegossen, und der gelblich weiße, krystallinische Niederschlag nach einigem Stehen abgesaugt, auf Ton abgepreßt und über Ätzkali getrocknet (Ausbeute 6,6 g vom Schmelzp. 137°). Zur Anhydrisierung etwa vorhandener Mengen der freien Säure wurde

[1]) Vgl. diese Annalen **399**, 188 (1913); **402**, 56 (1913).

[2]) Bei einem Versuche, die Benzol-2,5-dimethyl-6-diäthylacetyl-1-carbonsäure mit Calciumpermanganat zu oxydieren, trat totale Zerstörung der Substanz ein.

Digitized by Google

die Substanz im Glycerinbad eine Viertelstunde auf 155° erhitzt und bildete, einmal aus absol. Alkohol umkrystallisiert, farblose Nadeln, die bei 143° schmolzen. Durch Sublimation wurde der Körper in farblosen Nädelchen vom Schmelzp. 145,5° erhalten.

Eigenschaften und Schmelzpunkt wiesen auf das von Gucci und Grassi-Cristaldi[1]) beschriebene *Anhydrid der Benzol-3,6-dimethyl-1,2-dicarbonsäure* hin. Die Analysen bestätigen den Befund.

I. 0,1323 g gaben 0,3310 CO_2 und 0,0556 H_2O.
II. 0,1523 g „ 0,3805 CO_2 „ 0,0644 H_2O.
III. 0,1357 g „ 0,3374 CO_2 „ 0,0562 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_8O_3$	Gef. I	II	III
C	68,18	68,23	68,14	67,81
H	4,54	4,70	4,73	4,63

In den alkoholischen Mutterlaugen fanden sich geringe Mengen eines gelben, stark campherartig und außerdem noch nach Buttersäure riechenden Öles, das nicht weiter untersucht wurde.

Eine Probe des Anhydrids, mit Resorcin geschmolzen, gab in verdünnt-alkalischer Lösung eine schwache gelbgrüne Fluorescenz.

Benzol-3,6-dimethyl-1,2-dicarbonsäure (Formel IV).

1 g des Anhydrides wurde kurze Zeit mit 10 prozentiger Natronlauge zum schwachen Sieden erhitzt und die Lösung von einer geringen Menge ungelösten Produktes abfiltriert. Beim Ansäuern mit Salzsäure fiel die Benzol-3,6-dimethyl-1,2-dicarbonsäure in kleinen, farblosen Krystallen (0,9 g), die unter dem Mikroskop die Form prismatischer Spieße zeigten und nach nochmaligem Lösen in Natronlauge und Fällen mit Salzsäure bei 145° unter heftigem Aufschäumen schmolzen.[2])

[1]) Jahresber. f. Chem. **1891** (2), 2156ff.

[2]) Die Angabe von Gucci und Grassi-Cristaldi (a. a. O.), die Säure schmelze bei 96°, ist dementsprechend zu berichtigen.

Digitized by Google

I. 0,1471 g, vakuumtr., gaben 0,3322 CO_2 und 0,0703 H_2O.
II. 0,1318 g „ „ 0,2970 CO_2 „ 0,0629 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_4$	Gef. I	Gef. II
C	61,86	61,59	61,46
H	5,15	5,34	5,34

Die *Benzol-3,6-dimethyl-1,2-dicarbonsäure* ist kaum löslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in absol. Alkohol, Chloroform und Essigester. Beim Versuche, sie aus den letztgenannten Lösungsmitteln umzukrystallisieren, wurde stets das Anhydrid oder ein Gemenge des Anhydrids mit freier Säure erhalten.

Darstellung von Mellophansäure (Formel V).

A. Oxydation von Benz-4,7-dimethyl-2-diäthyl-indan-1,3-dion unter Druck.

5 g der Substanz wurden im Bombenrohr mit 5 ccm rauchender Salpetersäure und 2,5 ccm Wasser $7^1/_2$ Stunden auf 140° erhitzt. Beim Entleeren des Rohres erstarrte der größte Teil des Inhalts zu einer gelblich weißen Krystallmasse, die abgesaugt und auf Ton getrocknet (3.8 g) bei 190—230° unter Aufschäumen schmolz. Die Lösung der Substanz in heißem Wasser schied beim Erkalten einen in prismatischen Säulchen krystallisierenden Körper aus (A), von dem weiter unten die Rede sein wird.

Aus seiner Mutterlauge wurden durch Einengen und Versetzen mit konz. Salpetersäure 2,9 g eines bei 236 bis 240° schmelzenden Produktes gewonnen, welches nach dreimaligem Umkrystallisieren aus konz. Salpetersäure bei 241° unter starkem Aufschäumen schmolz, nachdem von 215° an ein allmähliches Sintern eingetreten war. Die Analysen der im Vakuum über Ätzkali getrockneten Substanz wiesen auf eine Benzoltetracarbonsäure hin.

I. 0,1438 g gaben 0,2515 CO_2 und 0,0351 H_2O.
II. 0,1449 g „ 0,2472 CO_2 „ 0,0337 H_2O.
III. 0,1687 g „ 0,2921 CO_2 „ 0,0386 H_2O.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{10}H_6O_8$	Gef. I	II	III
C	47,25	47,70	47,61	47,22
H	2,36	2,73	2,66	2,56

Zusammensetzung, Schmelzpunkt und der genaue Vergleich mit den von Baeyer[1]) angegebenen Eigenschaften ergaben die *Identität* der Verbindung mit *Mellophansäure.*[2])

Die oben erwähnte Substanz (A) schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 208—211° unter schwachem Aufschäumen. Sie löste sich leicht und ohne Färbung in Alkalien, in kalter konz. Schwefelsäure war sie nicht löslich. Die Analysenwerte wiesen auf die Formel des *Benz-4,7-dicarboxy-2-diäthylindan-1,3-dions* (Formel VI) hin.

I. 0,1454 g gaben 0,3308 CO_2 und 0,0677 H_2O.
II. 0,1046 g „ 0,2360 CO_2 „ 0,0470 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{14}O_6$	Gef. I	II
C	62,07	62,05	61,53
H	4,85	5,21	5.03

B. Oxydation der Benzol-2,5-dimethyl-6-diäthylacetyl-1-carbonsäure unter Druck.[3])

2 g Säure wurden mit 2 ccm rauchender Salpetersäure und 1 ccm Wasser 7—8 Stunden im Bombenrohr auf 140° erhitzt. Die bereits vorhandene Kristallausscheidung vermehrte sich noch beim Einengen des Rohrinhalts auf dem Wasserbade (Gesamtausbeute 1,3 g). Das Material schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus konz. Salpetersäure bei 241° (von 215° an allmähliches Sintern) und erwies sich als identisch mit *Mellophansäure.*

[1]) Diese Annalen **166**, 335 (1873).

[2]) Bezüglich der Einzelheiten des genauen Vergleichs vgl. die Dissertation von M. Praetorius.

[3]) Zuerst von M. Cohn ausgeführt.

Digitized by Google

0,0854 g gaben 0,1468 CO_2 und 0,0200 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_6O_8$	Gef.
C	47,25	46,88
H	2,36	2,62

C. Oxydation des Benzol-3,6-dimethyl-1,2-dicarbonsäureanhydrids unter Druck.

2 g des Anhydrides wurden im Einschlußrohr mit 2 ccm rauchender Salpetersäure und 1 ccm Wasser 7 bis 8 Stunden auf 140° erhitzt. Der Inhalt des Rohres, der aus einer hellgelben Flüssigkeit und einer gelblich weißen Krystallabscheidung bestand, wurde mittelst Salpetersäure herausgespült, die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingeengt, die beim Abkühlen ausgeschiedenen Krystalle auf Ton abgepreßt und über Ätzkali im Vakuum getrocknet. Es wurden so 2,4 g eines bei 230—236° unter lebhaftem Aufschäumen schmelzenden Körpers erhalten, der durch Lösen in Wasser und Ausfällen mit konz. Salpetersäure gereinigt (1,7 g) bei 235° schmolz. Die Substanz war mit *Mellophansäure* identisch.

Überführung der Mellophansäure in ihr Dianhydrid.[1])

0,2384 g der Säure wurden in einem mit Gummistopfen und Hahn versehenen Glasrohr $^1/_4$ Stunde im Ölbad bei gewöhnlichem Druck auf 245—250° erhitzt, wobei der obere Teil des Rohres, um Substanzverlust durch Sublimieren zu verhüten, kalt gehalten wurde. Nach dem Abkühlen wurde die Röhre in ein Wasserbad von 70° gestellt und die im oberen Teile angesetzten Wassertröpfchen durch Evakuieren entfernt. Nach viermaliger Wiederholung aller dieser Manipulationen war das Gewicht des Rohres konstant.

0,2384 g verloren 0,0334 H_2O.

Wasserverlust beim Übergang in das Dianhydrid:

Ber.	Gef.
14,17	14,01

[1]) Vgl. diese Annalen **166**, 344 (1873).

Digitized by Google

Das *Dianhydrid* ist schwer löslich in Chloroform, Ligroin, Benzol und Äther, leicht löslich dagegen in absol. Alkohol und Essigester.

Aus einer Mischung gleicher Teile Ligroin und Benzol ließ es sich umkrystallisieren und bildete dann rautenförmige Krystalle, die bei 193—196° ohne Aufschäumen schmolzen[1]), nachdem sie bei 185° zu sintern begonnen hatten. Bei der Schmelztemperatur begann es ohne Zersetzung zu sublimieren. Beim Erkalten erstarrte die Substanz wieder in eisblumenartigen Gebilden.

0,1217 g gaben 0,2475 CO_2 und 0,0078 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_2O_6$	Gef.
C	55,05	55,46
H	0,91	0,71

In kaltem Wasser war das Dianhydrid nicht löslich, beim Zusatz von wenig Ammoniak löste es sich leicht, und die Lösung blieb auch beim Hinzufügen von überschüssiger Salpetersäure klar, beim Anwärmen erstarrte sie plötzlich zu einem Brei von Krystallen, die sich als Mellophansäure erwiesen.

Bei mehreren Versuchen wurde beobachtet, daß das Dianhydrid bei Aufbewahrung in gut verschlossenem Gefäß schon nach einem Tage seinen Schmelzpunkt änderte (175—220°) und dann z. T. in einem Gemisch von Ligroin und Benzol fast unlöslich, in kaltem Wasser aber ziemlich leicht löslich war. Der in ersterem Lösungsgemisch ungelöste Teil wurde abfiltriert und schmolz nach dem Trocknen bei 230—235° ohne aufzuschäumen. Diese Substanz konnte wegen der geringen zur Verfügung stehenden Menge nicht weiter untersucht werden.

Reduktion des Benz-4,7-dimethyl-2-diäthylindan-1,3-dions zum 2-Diäthyl-4,7-dimethylhydrinden (Formel III).

20 g des Indandions wurden mit 140 g amalgamiertem, geraspeltem Zink[2]) und 500 ccm Salzsäure (spez.

[1]) a. a. O. 335; vgl. Jacobsen, Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 2518 (1884).

[2]) Clemmensen, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1837 (1913).

Digitized by Google

Gew. 1,19) $6^1/_2$ Stunden unter Rückflußkühlung gekocht. Von Zeit zu Zeit wurden kleine Mengen Salzsäure derselben Konzentration durch den Kühler hinzugegeben, so daß die wäßrige Lösung und das Öl durch starke Wasserstoffentwickelung in lebhafter Bewegung blieben. Nach Beendigung der Operation wurde das Öl durch $1^1/_2$stündige Wasserdampfdestillation übergetrieben, mit Äther aufgenommen und nach dem Trocknen der Lösung mit Chlorcalcium und Abdampfen des Äthers im Vakuum bei 13 mm Druck über Natrium fraktioniert. Es wurden vier Fraktionen aufgefangen, und zwar:

I. 130—140°	1,9 g
II. 140—141°	9,5 g
III. 141—143°	3,3 g
IV. 143—148°	0,9 g

Die ersten drei Fraktionen bildeten farblose, ziemlich dünnflüssige Öle, der Rest war schwach gelb gefärbt. Allen war der gleiche petrolartige Geruch eigen. Die Hauptfraktion (II) wurde analysiert; die gefundenen Werte wiesen auf das *2-Diäthyl-4,7-dimethylhydrinden* (Formel III) hin.

I. 0,0876 g gaben 0,2842 CO_2 und 0,0880 H_2O.
II. 0,1150 g „ 0,3735 CO_2 „ 0,1130 H_2O.
III. 0,1140 g „ 0,3724 CO_2 „ 0,1135 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{22}$	Gef. I	Gef. II	Gef. III
C	89,03	88,48	88,58	88,63
H	10,97	11,24	11,00	11,08

Die Dichte der Fraktion II wurde zu 0,923 gefunden. Ihr Brechungsindex wurde mit einem Refraktometer von Zeiss-Pulfrich bestimmt zu n = 1,51592.

Hieraus ergibt sich für die Molekularrefraktion:

	Ber. für $C_{15}H_{22}$ [=3]	Gef.
M	65,77	66,09

Kondensation von Diäthylmalonylchlorid mit meta-Xylol.

Diese Kondensation wurde in ganz analoger Weise wie der entsprechende Versuch mit Paraxylol ausgeführt.

Digitized by Google

Aus zwei 0,2-molekularen Ansätzen wurden (bei einmaliger Destillation) 77,5 g eines gelben, halogenfreien aromatisch riechenden Öles erhalten, dessen Hauptmenge zwischen 155 und 175° (12 mm Druck) überging und, wie die Analysen zeigen, bereits aus reinem *Benz-4,6-dimethyl-2-diäthylindan-1,3-dion* (Formel VIII) bestand.

I. 0,1650 g gaben 0,4707 CO_2 und 0,1136 H_2O.
II. 0,1731 g „ 0,4951 CO_2 „ 0,1218 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{18}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	78,26	77,80	78,00
H	7,86	7,70	7,87

Die Dichte des Öles wurde mittelst Pyknometers zu 1,055 bestimmt.

Zur genauen Festlegung des Siedepunktes wurde die Substanz nochmals im Vakuum der fraktionierten Destillation unterworfen. Die Hauptmenge ging von 168—171° bei 12 mm Druck über und bildete ein Öl mit den oben erwähnten Eigenschaften, welches auch nach einem Jahre keine Neigung zum Krystallisieren zeigte.

Die Substanz wurde nochmals analysiert:

0,1506 g gaben 0,4317 CO_2 und 0,1095 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{18}O_2$	Gef.
C	78,26	78,18
H	7,86	8,13

Zu allen weiter unten beschriebenen Versuchen wurde das nur einmal destillierte Produkt benutzt.

Aufspaltung des Benz-4,6-dimethyl-2-diäthylindan-1,3-dions zur Benzol-3.5-dimethyl-2-diäthylacetyl-1-carbonsäure.

(Formel IX.)

23,0 g (0,1 Mol) des Indandions wurden in derselben Weise und unter den gleichen Bedingungen aufgespalten, wie das für das Indandion der Parareihe oben beschrieben worden ist. Beim Übersättigen der wäßrigen Lösung des Kalisalzes des Spaltprodukts mit Salzsäure fielen 20 g einer bräunlichen, zähen Masse, die alsbald krystallinisch erstarrte und nach einmaligem Umkrystallisieren

Digitized by Google

aus Ligroin bei 120—125° schmolz. Nach viermaligem Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel schmolz sie bei 126—127°, nachdem bereits bei 121° ein allmähliches Sintern eingetreten war.

I. 0,1253 g, vakuumtrocken, gaben 0.3333 CO_2 und 0,0931 H_2O.
II. 0,1299 g, „ „ 0,3434 CO_2 „ 0,0956 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{20}O_3$	Gef. I	Gef. II
C	72,54	72,55	72,10
H	8,12	8,31	8,23

Die Säure krystallisiert aus Ligroin in sechsseitigen, flachen, farblosen Prismen. Sie ist in Wasser fast unlöslich, ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter löslich in siedendem Ligroin. In Alkohol ist sie mäßig, in Äther ziemlich leicht löslich.

In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit schwach gelber Farbe und schwacher, gelbgrüner Fluorescenz.[1])

Wie das entsprechende Derivat des para-Xylols, so reizt auch diese Säure heftig zu Husten und Niesen.

Beim Erhitzen der Säure über den Schmelzpunkt wurde sie unverändert zurückerhalten. (Keine Lactonbildung.[2]))

Mit Phenylhydrazin geht sie keine Kondensation ein.[3])

Methylester. 1,25 g der Säure wurden mit 10 ccm 3prozentiger methylalkoholischer Salzsäure 3 Stunden auf dem siedenden Wasserbade gekocht. Beim Versetzen der Lösung mit Wasser schied sich ein braunes Öl ab, welches mit Äther aufgenommen und wiederholt mit Sodalösung gewaschen wurde. Nach dem Waschen mit Wasser, Trocknen der Lösung und Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein öliger Körper, der alsbald krystallinisch erstarrte und nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 69—71° schmolz.

[1]) Vgl. die Färbungen von Spaltsäuren anderer Indandione, z. B. diese Annalen **399**, 239 (1913).

[2]) Vgl. diese Annalen **399**, 188 (1913); **402**, 56 (1913).

[3]) Vgl. diese Annalen **402**, 57 (1913).

Digitized by Google

I. 0,0997 g[1]) gaben 0,2656 CO_2 und 0,0782 H_2O.
II. 0,1247 g[2]) „ 0,3319 CO_2 „ 0,0941 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{22}O_3$	Gef. I	Gef. II
C	73,28	72,65	72,59
H	8,40	8,77	8,44

Benzol-3,5-dimethyl-1,2-dicarbonsäure.

A. *Oxydation der Benzol-3,5-dimethyl-2-diäthylacetyl-1-carbonsäure mit Salpetersäure im offenen Gefäß.*

Salpetersäure wirkte in der Wärme auf die Substanz bei Abwesenheit eines Verdünnungsmittels mit großer Heftigkeit unter vollständiger Zerstörung ein. Es wurde daher der folgende Weg eingeschlagen:

4 g der Spaltsäure wurden in 30 ccm Eisessig gelöst und unter Erwärmen auf dem siedenden Wasserbade während einer halben Stunden mit 8 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 in kleinen Portionen versetzt, wobei eine heftige Gasentwicklung stattfand und die Temperatur bis auf 115° stieg. Nach weiterem $1^1/_2$stündigen Erhitzen auf dem Wasserbade wurde die Lösung zur Trockne eingedampft. Der Rückstand war zum Teil in lauwarmem Wasser unlöslich (A), zum Teil löslich (B). Die ungelöst gebliebene, schwach gelb gefärbte Substanz (A) schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol bei 113—116° ohne aufzuschäumen. Schmelzpunkt und Analyse wiesen auf das *Anhydrid* der *Benzol-3,5-dimethyl-1,2-dicarbonsäure* hin.[3])

0,1400 g gaben 0,3503 CO_2 und 0,0576 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_8O_3$	Gef.
C	68,18	68,24
H	4,54	4,60

Das Anhydrid bildet aus Alkohol umkrystallisiert

[1]) Vakuumtrocken.

[2]) Nochmals umkrystallisiert und im Vakuum bei 35° zur Gewichtskonstanz getrocknet.

[3]) Noyes, Amer. chem. Journ. **20**, 810 (1898). N. gibt als Schmelzpunkt der Substanz 116° an.

Digitized by Google

lange, farblose Nadeln, die in kaltem Wasser kaum, in Alkohol mäßig, in verdüntem Amoniak leicht löslich sind. Bei viertelstündigem Kochen mit Alkohol ging es in ein fast farbloses, dickes Öl über, das keine Neigung zur Krystallisation zeigte und vermutlich einen Monoäthylester der Säure darstellt, da es sich in verdünnter Natronlauge schon bei schwachem Erwärmen auflöste; Salzsäure fällte aus dieser Lösung die unten näher beschriebene *Benzol-3,5-dimethyl-1,2-dicarbonsäure.*

Das Anhydrid, mit Resorcin verschmolzen und in Natronlauge gelöst, gab beim Verdünnen mit Wasser eine Lösung von schwach gelbgrüner Fluorescenz.

Aus der stark campherartig und gleichzeitig nach Buttersäure riechenden Lösung B schieden sich beim Einengen 0,2 g eines farblosen Körpers in mikroskopischen Nadeln ab, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 174—177° unter starkem Aufschäumen schmolzen. Die aus mehreren Ansätzen gewonnenen Produkte wurden vereinigt und, nach dem Trocknen bei 100° bis zur Gewichtskonstanz, analysiert. Die gefundenen Werte entsprechen einer Dimethylbenzoldicarbonsäure.

I. 0,1295 g gaben 0,2952 CO_2 und 0,0611 H_2O.
II. 0,1390 g „ 0,3181 CO_2 „ 0,0659 H_2O.
III. 0,1265 g „ 0,2858 CO_2 „ 0,0621 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_4$	Gef. I	II	III
C	61,86	62,17	62,42	61,62
H	5,15	5,28	5,30	5,49

Die *Benzol-3,5-dimethyl-1,2-dicarbonsäure* ist, wie Noyes[1]) angibt, schwer löslich in Äther. Auch in Chloroform löst sie sich nur schwer, leichter in Wasser, leicht in Alkohol. Durch häufiges Umkrystallisieren aus Wasser ließ sich ihr Schmelzpunkt bis 181° hinauf-

[1]) a. a. O. gibt Noyes an, die Säure aus dem Anhydrid erhalten zu haben, teilt aber weder Schmelzpunkt noch Analysen der Substanz mit.

Digitized by Google

treiben. Nach dem Erkalten schmolz dann die Substanz bei 113—116° ohne aufzuschäumen.

B. *Oxydation der Benzol-3,5-dimethyl-2-diäthylacetyl-1-carbonsäure mit Salpetersäure unter Druck.*

2 g der Säure wurden mit 2 ccm rauchender Salpetersäure und 1 ccm Wasser 8 Stunden im Einschlußrohr auf 140° erhitzt. Das intensiv kampferartig und nach Buttersäure riechende, gelbliche, ölige Reaktionsprodukt wurde mittelst Salpetersäure herausgespült und erstarrte beim Anreiben zu einem Brei von schwach gelb gefärbten Krystallen, die auf Ton abgepreßt und getrocknet bei 170° unter lebhaftem Aufschäumen schmolzen (1,2 g). Einmal aus Wasser umkrystallisiert, zeigte die Substanz die Form farbloser, zu Büscheln vereinigter Nadeln (0,8 g), die bei 180° unter starkem Aufschäumen schmolzen.

Die Substanz wurde durch Analyse und Eigenschaften mit der oben beschriebenen *Benzol-3,5-dimethyl-1,2-dicarbonsäure* identisch befunden.

I. 0,1431 g gaben 0,3210 CO_2 und 0,0686 H_2O.
II. 0,1049 g[1]) „ 0,2387 CO_2 „ 0,0502 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_4$	Gef. I	Gef. II
C	61,86	61,19	62,06
H	5,15	5,30	5,35

Darstellung der Prehnitsäure (Formel X).

A. Oxydation des Benz-4,6-dimethyl-2-diäthyl-indan-1,3-dions mit Salpetersäure unter Druck.

2,5 g des Indandions wurden im Bombenrohr mit 4 ccm rauchender Salpetersäure und 1 ccm Wasser 8 Stunden auf 145—150° erhitzt und dann das hellgelbe ölige Reaktionsprodukt auf dem Wasserbade eingeengt. Beim Abkühlen schieden sich 0,5 g einer fast farblosen,

[1]) Mehrmals aus Wasser umkrystallisiert. Beide Analysenmaterialien bei 100° getrocknet.

Digitized by Google

krystallinischen Substanz (A) aus, welche, durch Absaugen von der gelb gefärbten Mutterlauge (B) getrennt, nach dem Trocknen auf Ton bei 245—260° unter starkem Aufschäumen schmolz. Nach dem Lösen in Wasser und Ausfällen mit konz. Salpetersäure schmolz der Körper (0,3 g) bei 253°, nachdem er bereits bei 240° zu sintern begonnen hatte und bei 233° eine kaum merkliche Verfärbung eingetreten war, jedoch war die Probe erst bei 262° vollständig durchgeschmolzen. Nach dem Erkalten schmolz die Substanz wieder bei 240—250° ohne aufzuschäumen.

I. 0,1496[1]) g gaben 0,2592 CO_2 und 0,0337 H_2O.
II. 0,1240[1]) g „ 0,2151 CO_2 „ 0,0263 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_6O_3$	Gef. I	Gef. II
C	47,25	47,25	47,31
H	2,36	2,52	2,37

Zusammensetzung und Zersetzungspunkt wiesen auf die *Prehnitsäure* Baeyers[2]) hin. Ein genauer Vergleich[3]) der Eigenschaften der beiden Verbindungen ergab ihre *Identität.*[4])

Aus der gelb gefärbten Mutterlauge (B) schieden sich nach längerem Stehen hellgelbe, zähe Massen ab, die sich beim Kochen mit viel Wasser zum Teil auflösten. Aus der Lösung schied sich beim Abkühlen ein fast farbloses Öl aus, das nach mehrtägigem Stehen zu einer minimalen Menge prismatischer, stickstofffreier Krystalle erstarrte, die zwischen 100 und 110° schmolzen. Der

[1]) Im Vakuum über Ätzkali getrocknet.

[2]) Diese Annalen **166**, 328 (1873).

[3]) Bezüglich der Einzelheiten derselben vgl. die Dissertation von M. Praetorius.

[4]) Wie aus obigem ersichtlich, enthält die aus ihren wäßrigen Lösungen mit konz. Salpetersäure gefällte und im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Prehnitsäure kein Krystallwasser, während nach Baeyers Angaben [Annalen **166**, 328 (1873)] die durch Verdunsten der wäßrigen Lösung erhaltene Säure 2 Mol. Krystallwasser enthält.

Digitized by Google

in Wasser ungelöst gebliebene Anteil bildete ein gelbes, stickstoffhaltiges Öl, welches nicht krystallisiert erhalten werden konnte.

B. Oxydation des Benzol-3,5-dimethyl-1,2-dicarbonsäureanhydrides unter Druck.

0,9 g Anhydrid wurden im Einschlußrohr mit 1 ccm rauchender Salpetersäure und 0,5 ccm Wasser 8 Stunden auf 140—150° erhitzt.

Der Inhalt des Rohres, eine gelbliche, ölige Flüssigkeit, wurde mit Salpetersäure herausgespült, auf dem Wasserbade eingeengt, und die beim Abkühlen ausgeschiedenen Krystalle auf Ton abgepreßt und getrocknet (0,5 g). Sie schmolzen nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 bei 253° unter starkem Aufschäumen, nachdem sie bei 240° zu sintern begonnen hatten, bei 262° war die Substanz völlig durchgeschmolzen. Sie erwies sich identisch mit *Prehnitsäure.*

0,1193 g gaben 0,2094 CO_2 und 0,0312 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_8O_8$	Gef.
C	47,25	47,87
H	2,36	2,92

Reduktion des Benz-4,6-dimethyl-2-diäthylindan-1,3-dions.

Versuch 1. 10 g des gelben öligen Indandions wurden mit 80 g amalgamiertem, geraspeltem Zink[1]) und 200 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) $6^1/_2$ Stunden unter Rückflußkühlung gekocht und durch zeitweises Zugeben kleiner Mengen Salzsäure eine lebhafte Wasserstoffentwickelung unterhalten.

Nach beendigter Reaktion wurde mit Wasserdampf ein im Gegensatz zum Ausgangsmaterial flüchtiges Öl übergetrieben, das nach dem Ausäthern, Trocknen der

[1]) Vgl. Clemmensen, Ber. d. d. chem. Ges. 46, 1837 (1913).

Digitized by Google

Lösung mit Chlorcalcium und Abdestillieren des Lösungsmittels bei Atmosphärendruck fraktioniert wurde.

Fraktion I 260—265° . . . . 4,5 g
„ II 265—270° . . . . 3,5 g

Im Kolben verblieb eine geringe Menge einer zähen, dunkelgefärbten Masse.

Die bei der Destillation aufgefangenen Fraktionen bildeten halogenfreie, schwach gelb gefärbte, ziemlich dünnflüssige Öle von petrolartigem Geruch. Die Analysen beider Fraktionen wiesen auf das 4,6-Dimethyl-2-diäthyl-hydrinden (Formel XIII) hin.

I.[1]) 0,1291 g gaben 0,4216 CO_2 und 0,1324 H_2O.
II.[2]) 0,0543 g „ 0,1785 CO_2 „ 0,0543 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{22}$	Gef. I	Gef. II
C	89,02	89,06	89,65
H	10,98	11,48	11,19

Die bei den im folgenden beschriebenen Reduktionsversuchen erhaltenen Substanzen weisen demgegenüber mehr auf einen um zwei Wasserstoffatome reicheren Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ hin.

Versuch 2. Aus 15 g Indandion wurden durch Behandeln mit 120 g amalgamiertem, geraspeltem Zink und 140 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 in der eben angegebenen Weise fast 12 g eines halogenfreien, gelblichen, ziemlich dünnflüssigen Öles von petrolartigem Geruch erhalten. Das Produkt wurde bei 13,5 mm Druck über Natrium fraktioniert destilliert.

Fraktion I 120—137° . . . . . 1,5 g
„ II 137—141° . . . . . 8 g
„ III 141—147° . . . . . 2 g

Die Fraktionen II und III wurden analysiert.

I.[3]) 0,1294 g gaben 0,4089 CO_2 und 0,1294 H_2O.
II.[3]) 0,1011 g „ 0,3266 CO_2 „ 0,1035 H_2O.

[1]) Material von Fraktion I.
[2]) Material von Fraktion II.
[3]) Material von Fraktion II 137—141° (13,5 mm).

Digitized by Google

III.[1]) 0,0767 g gaben 0,2468 CO_2 und 0,0778 H_2O.
IV.[2]) 0,0914 g „ 0,2935 CO_2 „ 0,0904 H_2O.

	Ber. für	Gef.			
	$C_{15}H_{22}$	I	II	III	IV
C	89,02	87,60	88,10	87,76	87,58
H	10,98	11,37	11,46	11,35	11,07

	Ber. für $C_{15}H_{24}$
C	88,14
H	11,86

Zur Entfernung von Verunreinigungen wurde die Substanz nochmals mittelst Wasserdampf in $1^1/_2$stündiger Destillation übergetrieben und dann im Vakuum bei 13—12,5 mm Druck fraktioniert.

Fraktion I . . . . . 128—136°
„ II . . . . . 136—140°
„ III . . . . . 140—143°

Eine Analyse der Fraktion 136—140° ergab ähnliche Werte wie die bisher gefundenen.

0,0973 g gaben 0,3132 CO_2 und 0,0986 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{22}$	Gef.	Ber. für $C_{15}H_{24}$
C	89,02	87,79	88,14
H	10,98	11,60	11,86

Versuch 3. 20 g des Indandions wurden mit Zink und Salzsäure in denselben Mengenverhältnissen und unter denselben Bedingungen wie bei den vorstehend beschriebenen Versuchen behandelt. Um den Kohlenwasserstoff von etwa noch vorhandenen sauerstoffhaltigen, schwerer flüchtigen Verbindungen zu trennen, wurde nach 1stündiger Wasserdampfdestillation auf den noch nicht übergegangenen Rest verzichtet. Das mit den Wasserdämpfen übergetriebene, schwach gelbgefärbte, petrolartig riechende, halogenfreie Öl lieferte nach dem Abdunsten des Äthers bei der Vakuumdestillation (bei 15 mm Druck) folgende Fraktionen:

Fraktion I . . . . . bis 138°
„ II . . . . . 138—140°
„ III . . . . . 140—144°

[1]) Material von Fraktion II 137—141° (13,5 mm).
[2]) Material von Fraktion III 141—147° (13,5 mm).

Digitized by Google

Die Fraktion II wurde analysiert.

I. 0,1002 g gaben 0,3205 CO_2 und 0,1008 H_2O.
II. 0,1032 g „ 0,3299 CO_2 „ 0,1054 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{22}$	Gef. I	Gef. II	Ber. für $C_{15}H_{24}$
C	89,02	87,23	87,18	88,14
H	10,98	11,36	11,43	11,86

Um etwa jetzt noch beigemischte Verunreinigungen zu zerstören, wurde das Öl eine Viertelstunde mit Natrium gekocht und dann bei Atmosphärendruck nochmals destilliert. Der von 260—270° übergehende, schwach gelb gefärbte, ölige Körper wurde analysiert. Die gefundenen Werte stimmten auch jetzt auf die Formel $C_{15}H_{24}$.

0,1033 g gaben 0,3332 CO_2 und 0,1063 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{22}$	Gef.	Ber. für $C_{15}H_{24}$
C	89,02	87,71	88,14
H	10,98	11,52	11,86

Über Oxoniumverbindungen;

von *W. Borsche.*

[Zweite Abhandlung.]

Über Oxoniumverbindungen mit reaktivem Methylen;

von *W. Borsche* und *K. Wunder.*

[Mitteilung aus dem allgemeinen chemischen Institut der Universität Göttingen.]

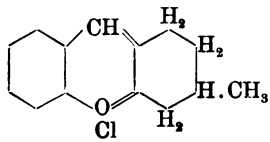
(Eingelaufen am 30. Juli 1915.)

Bei der Untersuchung der tricyclischen Benzopyryliumverbindungen, über die vor einigen Jahren an

Digitized by Google

dieser Stelle[1]) berichtet wurde, haben Borsche und Geyer beobachtet, daß sich das Pyryliumchlorid aus 4-Salicylal-1-methyl-R-hexan-3-on, *3-Methyl-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid*,

I



unter bestimmten Bedingungen noch mit einem weiteren Molekül Salicylaldehyd vereinigen läßt, obgleich es die nach den bisherigen Anschauungen dafür erforderliche Atomgruppierung $.CO^{II}.CH_2.$ nicht mehr enthält. Sie schlossen daraus, *„daß in den Pyryliumsalzen Methylen, das an dem mit dem O^{IV} verbundenen Kohlenstoffatom haftet, in ähnlicher Weise aktiviert wird, wie in den entsprechend gebauten N-Verbindungen“*, und stellten eine eingehendere experimentelle Prüfung dieser Hypothese in Aussicht. Wir haben sie nunmehr durchgeführt und dabei wirklich die Beweglichkeit der Methylenwasserstoffatome bei einer ganzen Anzahl von Benzopyryliumchloriden mit α-ständigem Methylen nachweisen können. Der Notwendigkeit, unsere Versuche, wie wir ursprünglich beabsichtigt hatten, auch auf den einfachsten Fall, die α-Methyl-γ-pyryliumchloride selbst, auszudehnen, wurden wir durch eine noch rechtzeitig erscheinende Veröffentlichung über Kondensationsprodukte aus α,α'-Dimethyl-γ-pyron und aromatischen Aldehyden von Boon, Wilson und Heilbronn[2]) überhoben.

Benzo-γ-pyryliumchloride mit α-ständigem Methylen sind zugänglich entweder nach Decker und v. Fellenberg[3]) durch intramolekulare Kondensation o-hydroxylierter Benzalketone mit starken Mineralsäuren

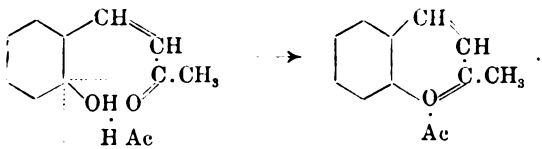
[1]) Diese Annalen **393**, 29 (1912).

[2]) Zentralbl. **1914**, II, 1451.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3815 (1908); diese Annalen **364**, 1 (1908).

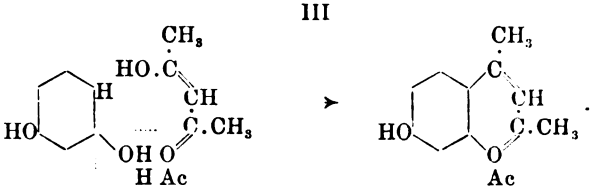
Digitized by Google

II



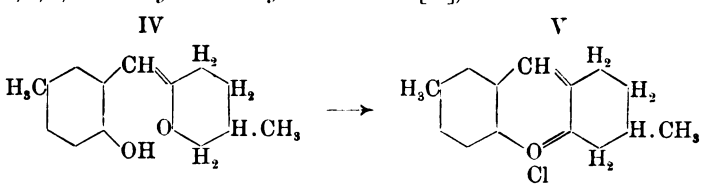
oder nach Bülow und Wagner[1]), indem man mehrwertige Phenole vom Resorcintypus mit geeigneten 1,3-Diketonen zusammenlegt:

III



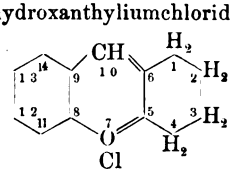
Nach der erstgenannten Methode bereiteten wir uns als Ausgangsmaterial für unsere Versuche außer dem früher schon beschriebenen *3-Methyl-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid*[2]) [aus 4-Salicylal-1-methyl-R-hexan-3-on, I] und dem einfachen *α-Methylbenzopyryliumchlorid* [aus Salicylalaceton, II] noch die Oxoniumchloride aus 4-(5-Methylsalicylal)-1-methyl-R-hexan-3-on [IV] und 4-(5-Chlorsalicylal)-1-methyl-R-hexan-3-on [VI], *3,13-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid* [V],

IV V



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1189 (1902).

[2]) 1,2,3,4-Tetrahydroxanthyliumchlorid:

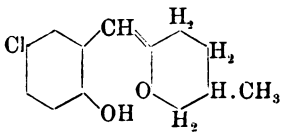


[siehe dazu Borsche, „Über die Benennung polycyclischer Ringsysteme", diese Annalen **377**, 71 (1910)].

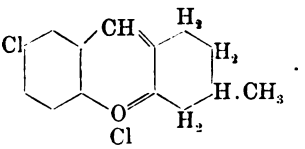
Digitized by Google

und *3-Methyl-13-chlor-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid* [VII],

VI

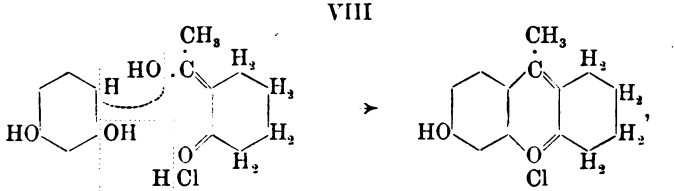


VII



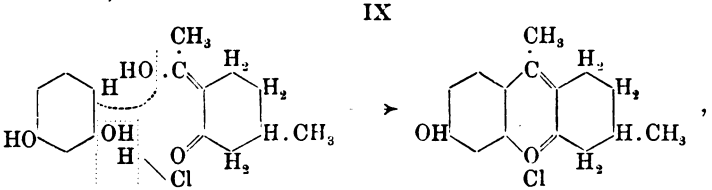
Nach dem zweiten Verfahren hatte der eine von uns mit R. Schmidt zusammen[1]) schon 1909 verschiedene Bz-hydroxylierte Tetrahydroxanthyliumverbindungen mit α-ständigem Methylen aus semicyclischen 1,3-Diketonen der hydroaromatischen Reihe gewonnen. Von diesen konnten wir aber — neben dem *2,4-Dimethyl-9-oxybenzopyryliumchlorid* von Bülow und Wagner [III] — nur *10-Methyl-12-oxy-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid* [VIII] aus 1-Acetyl-R-hexan-2-on und Resorcin,

VIII



und *3,10-Dimethyl-12-oxy-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid* [IX] aus 1-Methyl-4-acetyl-R-hexan-3-on und Resorcin,

IX



für unsere Zwecke verwerten, während wir die entsprechenden Abkömmlinge der dreiwertigen Phenole wegen ihrer ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse unberücksichtigt lassen mußten.

[1]) R. Schmidt, „Über Benzopyrylium- und Chinolinbasen aus hydroaromatischen 1,3-Diketonen", Diss. Göttingen 1911.

Digitized by Google

Von den verschiedenen Reaktionen auf reaktives Methylen (Ersatz der Wasserstoffatome durch Alkyle oder Acyle; Kuppelung mit Diazoverbindungen; Kondensation mit salpetriger Säure bzw. p-Nitrosodialkylanilinen und mit Aldehyden) kamen für uns wegen der Empfindlichkeit der Oxoniumsalze gegen Hydrolyse nur diejenigen in Frage, die sich auch in stark mineralsaurer Lösung glatt vollziehen, also die *Kondensation mit Aldehyden und mit salpetriger Säure.* Wir haben beide unter den uns schon von früher her vertrauten Bedingungen durchgeführt, d. h. Eisessig als Lösungs- und Salzsäuregas als Kondensationsmittel angewandt. Die Reaktionsprodukte schieden sich so vielfach direkt in fester Form ab. Soweit das nicht geschah, konnten wir sie in der Regel wenigstens als *Doppelverbindungen mit Eisenchlorid* fällen und zur Analyse bringen. Wir haben davon um so ausgiebiger Gebrauch gemacht, als diese Doppelverbindungen im Gegensatz zu den einfachen Pyryliumchloriden ohne Ausnahme frei von Wasser und überschüssiger Salzsäure krystallisieren und infolgedessen deren Zusammensetzung in einfachster Weise zu kontrollieren erlauben. Eisenchlorid und Pyryliumchlorid stehen in ihnen meist im Verhältnis 1:1, manchmal aber auch 2:3. Die Vereinigung beider ist häufig von einem merklichen Farbenumschlag begleitet.

Als Aldehydkomponente benutzten wir wegen der hervorragenden Krystallisationsfähigkeit seiner Abkömmlinge in erster Linie *Piperonal.* Ähnlich verwendbar erwiesen sich *p-Oxybenzaldehyd* und *Resorcylaldehyd.* Allerdings sind die Kondensationsprodukte daraus zum Teil in Eisessig-Salzsäure äußerst wenig löslich, so daß sie nicht durch Umkrystallisieren, sondern nur durch Auskochen damit notdürftig gereinigt werden konnten. Zur besseren Übersicht über die Zusammensetzung der von uns neu dargestellten Verbindungen seien ihre Bruttoformeln mit denen ihrer $FeCl_3$-Doppelverbindungen hier kurz zusammengestellt:

Digitized by Google

Wir erhielten

	ein Kondensationsprodukt	ein $FeCl_3$-Doppelsalz
	aus *α-Methylbenzopyryliumchlorid*	
+ Piperonal	$C_{18}H_{13}O_3Cl.2H_2O$	$C_{18}H_{13}O_3Cl.FeCl_3$
	aus *3-Methyl-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid*	
+ Benzaldehyd	—	$C_{21}H_{19}OCl.FeCl_3$
+ Zimtaldehyd	—	$C_{23}H_{21}OCl.FeCl_3$
+ Salicylaldehyd . . .	$2C_{21}H_{19}O_2Cl.3H_2O$ [1]	$C_{21}H_{19}O_2Cl.FeCl_3$ [1]
+ p-Oxybenzaldehyd . .	$C_{21}H_{19}O_2Cl.2H_2O.HCl$	$C_{21}H_{19}O_2Cl.FeCl_3$
+ Anisaldehyd	—	$C_{22}H_{21}O_2Cl.FeCl_3$
+ Piperonal	—	$C_{22}H_{19}O_3Cl.FeCl_3$
+ Resorcylaldehyd . . .	$2C_{21}H_{19}O_3Cl.H_2O$	—
+ p-Nitrobenzaldehyd . .	—	$C_{21}H_{18}O_3NCl.FeCl_3$
	aus *3,13-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid*	
+ 5-Methylsalicylaldehyd .	$2C_{23}H_{23}O_2Cl.HCl$	$C_{23}H_{23}O_2Cl.FeCl_3$
+ p-Oxybenzaldehyd . .	$C_{22}H_{21}O_2Cl$	—
+ Piperonal	—	$C_{23}H_{21}O_3Cl.FeCl_3$
	aus *3-Methyl-13-chlor-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid*	
+ 5-Chlorsalicylaldehyd .	$C_{21}H_{17}O_2Cl_3$	—
+ Benzaldehyd	—	$C_{21}H_{18}OCl_2.FeCl_3$
+ Piperonal	—	$C_{22}H_{18}O_3Cl_2.FeCl_3$
	aus *2,4-Dimethyl-9-oxybenzopyryliumchlorid*	
+ Salicylaldehyd . . .	$2C_{18}H_{15}O_3Cl.H_2O$	—
+ Piperonal	$C_{19}H_{15}O_4Cl.H_2O$	$C_{19}H_{15}O_4Cl.FeCl_3$
+ Resorcylaldehyd . . .	$C_{18}H_{15}O_4Cl.H_2O$	—
	aus *10-Methyl-12-oxytetrahydroxanthyliumchlorid*	
+ p-Oxybenzaldehyd . .	$C_{21}H_{19}O_3Cl.H_2O$	—
	aus *3,10-Dimethyl-12-oxytetrahydroxanthyliumchlorid*	
+ Salicylaldehyd	$C_{22}H_{21}O_3Cl.H_2O$	—
+ Resorcylaldehyd . . .	a) $2C_{22}H_{21}O_4Cl.2HCl.H_2O$	—
	b) $2C_{22}H_{21}O_4Cl.3H_2O$	—

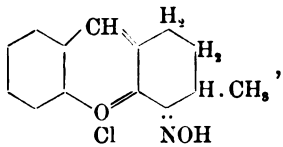
Der Einwirkung salpetriger Säure haben wir, da bei den im Benzolkern hydroxylierten Verbindungen auch

[1] Borsche und Geyer, a. a. O.

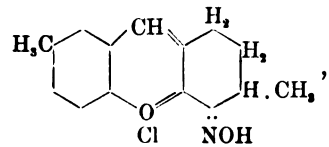
Digitized by Google

Kernwasserstoff damit reagieren könnte, die Bildung von Nitrosoderivaten also in diesem Fall die Reaktivität der α-ständigen Methylene noch nicht eindeutig beweisen würde, nur die Benzopyryliumchloride aus o-Oxybenzalketonen unterworfen, — anfangs ohne rechten Erfolg, bis es uns schließlich doch gelang, wenigstens *3-Methyl-* und *3,13-Dimethyltetrahydroxanthyliumchlorid in α-Oximidoderivate*,

X

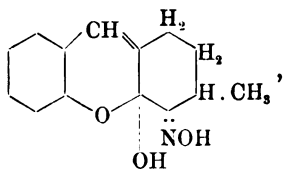


XI

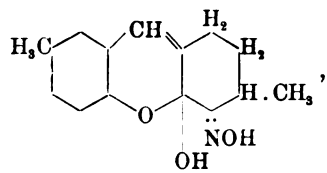


zu verwandeln. Der Mißerfolg der früheren Ansätze war jedenfalls durch die große Veränderlichkeit der neuen Verbindungen bedingt, die nach unseren weiteren Erfahrungen nicht nur den Oxoniumchloriden, sondern auch den ihnen zugeordneten amorphen *Carbinolen*,

XII



XIII



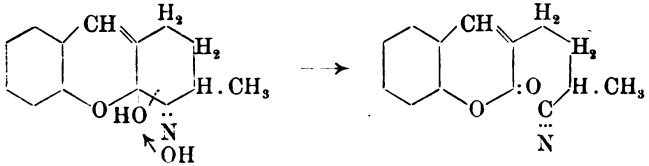
eigentümlich ist. Denn als wir diese durch Benzoylieren in Pyridin schärfer zu charakterisieren versuchten, bekamen wir Produkte, die aus ihnen nicht durch Aufnahme von Benzoyl, sondern durch Abgabe von Wasser hervorgegangen waren. Die Aufklärung ihrer Konstitution machte uns einige Schwierigkeit, bis wir fanden, daß sie durch heiße verdünnte Salzsäure glatt zu N-freien Säuren verseift wurden. Sie waren also *Nitrile*, wie solche unter ähnlichen Bedingungen aus den Monoximen cyclischer Diketone zuerst von Werner und Piguet[1]) erhalten worden sind. Daraus ergibt sich für unseren

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 4259 (1904).

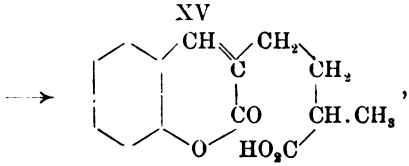
Digitized by Google

Fall mit größter Wahrscheinlichkeit folgender Reaktionsverlauf:

XIV



XV



zugleich ein Beweis dafür, daß bei der Umlagerung der Tetrahydroxanthyliumhydroxyde in die Carbinole das *Hydroxyl in die α- und nicht in die γ-Stellung* wandert.

Experimentelles.

I. Ausgangsmaterialien.

a) Benzopyryliumchloride aus o-Oxybenzalketonen.

Über

1. *α-Methylbenzopyryliumchlorid* [II.]

und

2. *3-Methyl-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid* [I.]

siehe a. a. O.

3. *3,13-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid,* $C_{15}H_{17}OCl$ [V.]

aus 4-(5-Methylsalicylal)-1-methyl-R-hexan-3-on.

4-(5-Methylsalicylal)-1-methyl-R-hexan-3-on, $C_{15}H_{18}O_2$ [IV.].[1])

Aus 5-Methylsalicylaldehyd [27 g] und d-m-Methyl-R-hexanon [23 g] unter den früher[2]) angegebenen Bedingungen. Es bildet nach dem Umkrystallisieren aus

[1]) A. Geyer, „Über die Kondensation von o-hydroxylierten Benzaldehyden mit cyclischen Ketonen" Diss. Göttingen 1912, S. 24.

[2]) Diese Annalen **393**, 40 (1912).

Digitized by Google

Methylalkohol gelbe Nadeln, aus Benzol derbe Prismen und schmilzt bei 142°.

0,1460 g gaben 0,4174 CO_2 und 0,0991 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{18}O_2$	Gef.
C	78,21	77,97
H	7,88	7,60

3,13-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid-Eisenchlorid, $C_{15}H_{17}OCl.FeCl_3$ [V.]

Feingepulvertes Methylsalicylalmethyl-R-hexanon wird mit der 8 fachen Menge gesättigter Eisessig-Salzsäure übergossen und umgeschüttelt. Dabei geht es schnell mit roter Farbe in Lösung. Auf Zusatz überschüssigen Eisenchlorids scheidet sich daraus das Eisenchloriddoppelsalz des Oxoniumchlorids als krystallinischer Niederschlag ab; es bildet nach dem Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Eisessig lange, hellrote Nadeln vom Schmelzp. 104—105°.

0,3180 g gaben 0,5090 CO_2 und 0,1200 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{17}OCl.FeCl_3$	Gef.
C	43,81	43,66
H	4,17	4,22

4. *3-Methyl-13-chlor-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid*, $C_{14}H_{14}OCl_2$ [VII.]

aus 4-(5-Chlorsalicylal)-1-methyl-R-hexan-3-on.

4-(5-Chlorsalicylal)-1-methyl-R-hexan-3-on, $C_{14}H_{15}O_2Cl$ [VI.].

31,4 g 5-Chlorsalicylaldehyd werden mit 23 g d-m-Methyl-R-hexanon zusammen in 200 ccm Alkohol gelöst und nach Zugabe von 26 g Ätznatron in 130 ccm Wasser eine Woche sich selbst überlassen. Dann verdünnt man auf 1500 ccm, neutralisiert mit Essigsäure und fällt durch CO_2 das Kondensationsprodukt in gelblichen Flocken, die sich durch Krystallisation aus Methylalkohol oder Benzol leicht von beigemengtem Harz[1]) befreien lassen. Es wird

[1]) Es bleibt beim Verdunsten der Mutterlaugen als zähe, braune Flüssigkeit zurück. Durch anhaltende Dampfdestillation von flüch-

Digitized by Google

daraus in derben, gelben Nadeln vom Schmelzp. 153° erhalten.

0,1132 g gaben 0,2777 CO_2 und 0,0627 H_2O.
0,1595 g „ 0,0919 AgCl.

	Ber. für $C_{14}H_{15}O_2Cl$	Gef.
C	67,04	66,90
H	6,03	6,20
Cl	14,15	14,25

3-Methyl-13-chlor-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid-Eisenchlorid, $C_{14}H_{14}OCl_2.FeCl_3$.

Auch das Oxoniumchlorid aus Chlorsalicylal-m-methyl-R-hexanon konnten wir aus seiner Lösung in Eisessigsalzsäure nur in Form der Eisenchloriddoppelverbindung isolieren. Sie setzt sich aus siedendem salzsäurehaltigen Eisessig in langen, metallisch grün schimmernden Nadeln ab und verflüssigt sich bei 110—111°.

0,2546 g gaben 0,3640 CO_2 und 0,0754 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{14}OCl_2.FeCl_3$	Gef.
C	38,96	38,99
H	3,27	3,31

b) **Benzopyryliumchloride aus 1,3-Diketonen und mehrwertigen Phenolen.**

Über

1. *2,4-Dimethyl-9-oxybenzopyryliumchlorid* [III.]

siehe a. a. O.

2. *10-Methyl-12-oxy-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid*, $C_{14}H_{15}O_2Cl$ [VIII.].[1])

11 g Resorcin wurden mit 14 g α-Acetyl-R-hexanon zusammen in 14 ccm Eisessig gelöst und unter Eiskühlung mit trocknem HCl-Gas gesättigt. Dabei färbt sich die Mischung allmählich rotbraun, wird zähflüssig und er-

---

tigen Bestandteilen befreit, erstarrt es zu einer grünlich-gelben glasigen Masse, die nach ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten ein Gemisch der Anlagerungsprodukte von einem bzw. zwei Molekülen Chlorsalicylaldehyd an m-Methyl-R-hexanon zu sein scheint.

[1]) R. Schmidt, Diss. S. 116.

Digitized by Google

starrt, im Eisschrank aufbewahrt, nach einigen Stunden zu einer dunkelgelben Krystallmasse. Sie wird mit etwas kaltem Alkohol und Äther verrührt, scharf abgesaugt, erst mit Alkohol–Äther, dann mit Äther allein ausgewaschen und schließlich aus der von Bülow empfohlenen Mischung von 70 Tln. Alkohol, 20 Wasser und 10 rauchender Salzsäure umkrystallisiert, aus der sie sich in grünstichig-gelben Nädelchen absetzt. Ausbeute daran etwa 75 Proz. der Theorie, Schmelzp. 167—169° unter Dunkelfärbung und Zersetzung.

0,2450 g gaben 0,6034 CO_2 und 0,0784 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{15}O_2Cl$	Gef.
C	67,04	67,17
H	6,03	6,38

Die *Eisenchloriddoppelverbindung* des Chlorids fällt in gelben Nädelchen aus, wenn man es in salzsäurehaltigem Eisessig löst und festes Eisenchlorid hinzufügt. Es schmilzt nach einmaligem Umkrystallisieren bei 161 bis 162° und enthält auf zwei Moleküle Eisensalz drei Oxoniumchlorid:

0,2058 g gaben 0,3534 CO_2 und 0,0784 H_2O.

	Ber. für $3C_{14}H_{15}O_2Cl.2FeCl_3$	Gef.
C	46,83	46,83
H	4,22	4,26

Normal zusammengesetzt ist dagegen *10-Methyl-12-oxy-1,2,3,4-tetrahydroxanthylium-pikrat*, das wir als grünlichgelben Niederschlag erhielten, als wir eine heiße, alkoholische Lösung von 1,25 g Chlorid mit 1,2 g Pikrinsäure in 36 ccm Wasser vermischten. Aus etwa 75prozentigem, schwach salzsaurem Alkohol kommt es in bräunlichgelben, irisierenden Kryställchen heraus, die sich im Kapillarrohr erhitzt von 155° an dunkler färben und sich um 170° unter Aufschäumen zersetzen.

0,2322 g gaben 0,4621 CO_2 und 0,0839 H_2O.

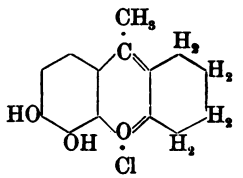
	Ber. für $C_{14}H_{15}O_2.C_6H_2O_7N_3$	Gef.
C	54,15	54,27
H	3,87	4,04

Digitized by Google

Aus der Lösung des Oxoniumchlorids in salzsäurehaltigem verdünnten Alkohol wird in der Kälte durch Natriumacetatlösung das zugehörige *Carbinol* in leuchtend roten amorphen, gut abfiltrierbaren Flocken gefällt. Wir haben es vorläufig nicht näher untersucht.

Die *Pyryliumchloride aus Acetyl-R-hexanon und dreiwertigen Phenolen* erwiesen sich, wie schon erwähnt, wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Eisessig-Salzsäure als ungeeignet für den Zweck unsrer Untersuchung. Sie sollen deshalb hier nur ganz kurz beschrieben werden:[1])

10-Methyl-11,12-dioxy-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid,

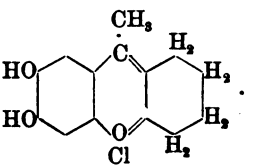


Aus 5,2 g Pyrogallol und 5,6 g Acetyl-R-hexanon in 10 ccm Eisessig durch Salzsäuregas. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus alkoholischer Salzsäure schöne Nadeln von hochroter Farbe und dem Schmelzp. 250 bis 251°.

0,2296 g gaben 0,5304 CO_2 und 0,1229 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{15}O_3Cl$	Gef.
C	63,01	63,00
H	5,65	5,99

10-Methyl-12,13-dioxy-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid,



Aus 1,8 g Oxyhydrochinon und 2 g Acetyl-R-hexanon in 6 ccm Eisessig; Ausbeute fast theoretisch. Feine gelbe Nadeln, deren alkoholische Lösung grün fluoresciert; sie beginnen bei 235° zu sintern und schmelzen um 250° zu einer rotbraunen Flüssigkeit.

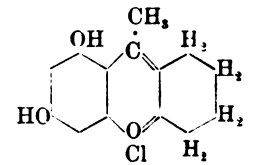
[1]) Näheres darüber siehe R. Schmidt, Diss. S. 1191—22.

Digitized by Google

0,2300 g gaben 0,5276 CO_2 und 0,1195 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{15}O_3Cl$	Gef.
C	63,01	62,56
H	5,65	5,81

10-Methyl-12,14-dioxy-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid,



Aus 1,8 g Phloroglucin und 2 g Acetyl-R-hexanon in 8 ccm Eisessig; Ausbeute fast theoretisch. Es löst sich etwa zehnmal schwerer wie die beiden Isomeren in siedender verdünnt-alkoholischer Salzsäure (auf 30 Tle. Alkohol 60 Tle. Wasser und 10 Tle. rauchender Salzsäure) und setzt sich daraus in lebhaft gelben, bei 258—260° schmelzenden Krystallen ab.

0,2173 g gaben 0,4994 CO_2 und 0,1151 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{15}O_3Cl$	Gef.
C	63,01	62,68
H	5,65	5,93

3. *3,10-Dimethyl-12-oxy-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid,* $C_{15}H_{17}O_2Cl.H_2O$ [IX.].

11 g Resorcin werden mit 18 ccm Eisessig und 15,4 g d-1-Methyl-4-acetyl-R-hexan-3-on verflüssigt, unter guter Kühlung mit Salzsäuregas gesättigt und im verschlossenen Gefäß bei niedriger Temperatur sich selbst überlassen, bis nach 1—2 Tagen die Krystallisation des Pyryliumchlorids beginnt. Zu ihrer Vollendung verrührt man mit 40 ccm Alkohol und 40 ccm Äther, saugt nach einigen Stunden scharf ab und wäscht erst mit Äther-Alkohol, dann mit reinem Äther nach. Ausbeute an Rohprodukt 22—25 g = etwa 75 Proz. der Theorie. Es wurde für die Analyse aus etwas mehr als der dreifachen Menge der Bülowschen Mischung umkrystallisiert und daraus in sternförmig vereinigten gelben Nädelchen erhalten, die

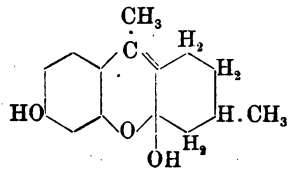
Digitized by Google

sich von etwa 130° ab rötlich färbten und bei 180—182° zu einer rotbraunen Flüssigkeit schmolzen.

0,1908 g gaben 0,4416 CO_2 und 0,1154 H_2O.
0,2518 g „ 0,5856 CO_2 „ 0,1534 H_2O.
0,2161 g „ 0,1122 AgCl.

Ber. für $C_{15}H_{17}O_2Cl.H_2O$		Gef.	
C	63,69	63,12	63,43
H	6,78	6,77	6,81
Cl	12,60	12,84	

3,10-Dimethyl-12-oxy-1,2,3,4-tetrahydroxanthydrol-5,



Zur Darstellung dieser Verbindung lösten wir das Chlorid in verdünntem, mit etwas Salzsäure versetztem Alkohol und fügten bei Zimmertemperatur[1]) unter gutem Verrühren einen Überschuß von Natriumacetatlösung hinzu. Wir erhielten so amorphe, gut abfiltrierbare Flocken von rotbrauner Farbe, die abgesaugt und bis zum Verschwinden der Chlor-Reaktion ausgewaschen wurden. Nach dem Trocknen bildeten sie ein leuchtend rotes Pulver, das zwischen 150 und 155° zu schwarzen Tropfen zusammenschmolz und sich leicht in den üblichen organischen Solvenzien löste. Da es sich aus keinem krystallisiert wieder abschied, wurde es für die Analyse im Wasserstoffstrom bis zur Gewichtskonstanz auf 100° erhitzt.

0,1921 g gaben 0,5402 CO_2 und 0,1287 H_2O.
0,2058 g „ 0,5776 CO_2 „ 0,1331 H_2O.

Ber. für $(C_{15}H_{17}O_2)_2O$		Gef.	
C	75,91	76,69	76,54
H	7,23	7,49	7,23

Das Carbinol war also unter diesen Umständen anhydrisiert, vielleicht sogar schon aus der Chloridlösung

[1]) Aus der warmen Lösung fällt Natriumacetat nur ein schwarzes, zähflüssiges Harz.

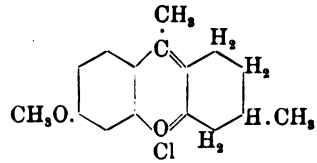
Digitized by Google

als *Anhydrid* gefällt worden, da es sich beim Trocknen nicht sichtbar verändert hatte. Auch sein Verhalten war vollkommen unverändert geblieben. Es bildete mit alkoholischer Salzsäure nach dem Trocknen ebenso glatt wie vorher das Pyryliumchlorid zurück, aus dem es hervorgegangen war.

In verdünnter Natronlauge löst es sich leicht mit hellgelber Farbe und wird aus der Lösung auch nach dem Aufkochen durch Essigsäure unangegriffen wieder abgeschieden. Auch durch anhaltendes Kochen mit 25prozentiger Kalilauge konnten wir es nicht in Resorcin und Acetylmethylhexanon zerlegen.

3,10-Dimethyl-12-oxy-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid-Eisenchlorid, $3C_{15}H_{17}O_2Cl.2FeCl_3$[1]) entsteht, wenn man eine Lösung des Tetrahydroxanthyliumchlorids in wäßrig-alkoholischer oder noch besser in Eisessig-Salzsäure mit überschüssigem Eisenchlorid versetzt. Es krystallisiert aus letzterer in gelben Blättchen, die sich nach vorherigem Sintern um 155° verflüssigen.

[1]) Dagegen hat das *Eisenchloriddoppelsalz des 3,10-Dimethyl-12-methoxy-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorids*



die normale, der Formel $C_{16}H_{19}O_2Cl.FeCl_3$ entsprechende Zusammensetzung. Es scheidet sich allmählich aus, wenn man ein mit Salzsäuregas gesättigtes Gemisch von 2,1 g Resorcinmonomethyläther, 2,5 g Acetyl-m-methyl-R-hexanon und 5 g Eisessig einige Wochen sich selbst überläßt, dann mit 10 ccm Eisessig verdünnt und festes Eisenchlorid einträgt, und bildet nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig-Salzsäure feine gelbe Nadeln vom Schmelzp. 101—102°.

0,2086 g gaben 0,3336 CO_2 und 0,0852 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{19}O_2Cl.FeCl_3$	Gef.
C	43,56	43,61
H	4,35	4,57

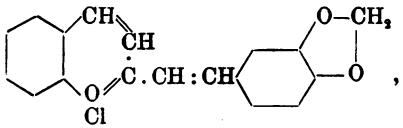
Digitized by Google

0,2106 g gaben 0,3728 CO_2 und 0,0890 H_2O.
0,2992 g „ 0,5320 CO_2 „ 0,1230 H_2O.
0,2825 g „ 0,0402 Fe_2O_3.
0,2038 g „ 0,0291 Fe_2O_3.

Ber. für $3\,C_{18}H_{17}O_2Cl.2\,FeCl_3$		Gef.	
C	48,33	48,28	48,50 —
H	4,60	4,73	4,67 —
Fe	9,99	9,97	— 9,99

II. Kondensation der Oxoniumchloride I.—III., V. und VII.—IX. mit aromatischen Aldehyden.

1. *α-Methylbenzopyryliumchlorid* [II.] *und Piperonal: α-Methylendioxystyrylbenzopyryliumchlorid,*



1,62 g o-Oxybenzalaceton wurden in 9 ccm warmem Eisessig gelöst, nach dem Erkalten mit 9 ccm gesättigter Eisessig-Salzsäure versetzt und nach einer Stunde 1,48 g fein zerriebenes Piperonal hinzugefügt. Die Lösung, die bis dahin hellrot und klar durchsichtig gewesen war, färbte sich sofort tief blutrot und hatte nach einer weiteren Stunde bereits reichlich ein dunkles Krystallpulver abgeschieden. Es wurde nach zwei Tagen abgesaugt, mit etwas Eisessig und trocknem Äther ausgewaschen und schließlich aus salzsäurehaltigem Eisessig umkrystallisiert, aus dem es sich in metallisch grün schimmernden Kryställchen absetzte. Sie gaben beim Zerreiben ein dunkelrotes Pulver, lösten sich mit der gleichen, aber bald verblassenden Farbe in Wasser und Alkohol und zersetzten sich zwischen 195 und 200°.

0,2515 g gaben 0,5712 CO_2 und 0,1128 H_2O.

Ber. für $C_{18}H_{13}O_2Cl$, $2\,H_2O$	Gef.
C 61,97	61,94
H 4,91	5,02

Zur Umwandlung in die *Eisenchloridverbindung* wurde 1 g Oxoniumchlorid in etwa 40 ccm heißen salzsäure-

Digitized by Google

haltigen Eisessigs gelöst und eine filtrierte Eisessiglösung von käuflichem wasserhaltigen Eisenchlorid zugetropft. Dabei fiel das Doppelsalz sofort als dunkelbraunes Pulver aus. Es ist äußerst schwer löslich in Eisessig-Salzsäure, und nach dem Umkrystallisieren daraus äußerlich kaum vom Ausgangsmaterial zu unterscheiden, schmilzt aber etwa 10° höher, um 208°.

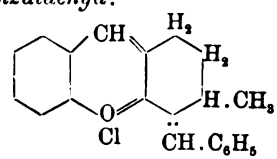
0,1758 g gaben 0,2938 CO_2 und 0,0488 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{18}O_3Cl.FeCl_3$	Gef.
C	45,50	45,58
H	2,76	3,10

2. *3-Methyl-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid* [I.] *und*

a) *Benzaldehyd*:

3-Methyl-4-benzal-1,2,3,4-tetrahydroxanthylium-chlorid-Eisenchlorid,



, $FeCl_3$.

2,16 g Salicylal-m-methyl-R-hexanon wurden durch Übergießen mit 21 ccm gesättigter Eisessig-Salzsäure als Methyltetrahydroxanthyliumchlorid in Lösung gebracht und dieser 1,1 g Benzaldehyd hinzugefügt, wobei ihre ursprünglich hellrote Farbe sofort nach braungelb umschlug. Da sie sich nicht weiter veränderte, wurde nach zwei Tagen mit feinzerriebenem Eisenchlorid gesättigt. Nach einem weiteren halben Tag hatte sich die $FeCl_3$-Doppelverbindung des Kondensationsproduktes in theoretischer Menge [4,8 g] als rostbraunes Pulver abgesetzt. 1,5 g davon wurden aus 100 ccm Eisessig und 5 ccm Eisessig-Salzsäure umkrystallisiert, eine nicht ganz einfache Operation, da die Verbindung dabei leicht und glatt in ein schwarzes Harz übergeht. Gelingt sie, so erhält man orangefarbene, flache Nadeln vom Schmelzp. 129—130°.

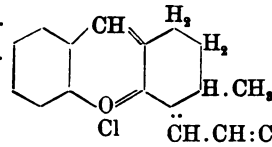
0,2290 g gaben 0,4344 CO_2 und 0,0814 H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{19}OCl.FeCl_3$	Gef.
C	51,98	51,73
H	3,95	3,98

Digitized by Google

b) *Zimtaldehyd*:

3-Methyl-4-cinnamal-1, 2, 3, 4-tetrahydro-xanthyliumchlorid-Eisenchlorid,



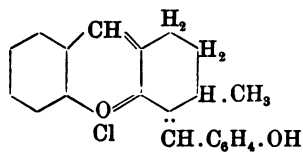
, $FeCl_3$.

Der Versuch wurde wie unter a) mit 1,4 g Zimtaldehyd angesetzt; ein Farbenumschlag nach dunkelviolett zeigte die alsbald beginnende Kondensation an. Nach zwei Tagen wurde durch Eisenchlorid ausgefällt, durch das das Reaktionsgemisch schnell zu einem Krystallbrei erstarrte. Das Doppelsalz bildete nach dem Absaugen und Auswaschen ein goldschimmerndes, zerrieben tief blauviolett gefärbtes Pulver, das sich nur sehr wenig in salzsäurehaltigem Eisessig löste. Ein Liter davon schied aber beim Erkalten ausreichend Material für eine Analyse ab, kupferglänzende Blättchen, die sich bei 203 bis 204° unter Aufschäumen zersetzten.

0,1684 g gaben 0,3348 CO_2 und 0,0676 H_2O.

	Ber. für $C_{23}H_{21}OCl$, $FeCl_3$	Gef.
C	54,03	54,22
H	4,14	4,49

c) *p-Oxybenzaldehyd*: *3-Methyl-4-p-oxybenzal-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid,*



, $2H_2O$, HCl.

Der Versuch wurde angesetzt wie unter a) mit 1,2 g p-Oxybenzaldehyd. Die Mischung färbte sich zunächst violettrot und war am nächsten Tage zu einem Brei prächtig blaugrün schillernder Nadeln geronnen. Sie schmolzen nach dem Auswaschen mit Eisessig und trocknem Äther bei 127—128° unter lebhafter Zersetzung und wurden von warmer Eisessig-Salzsäure (auf 2 g 27 ccm Eisessig und 3 ccm gesättigter Eisessig-Salzsäure) ziemlich leicht mit blutroter Farbe aufgenommen, aller-

Digitized by Google

dings nicht ohne eine geringe Änderung ihrer Zusammensetzung, wie sich bei der analytischen Untersuchung der auskrystallisierten, dem äußern Anschein und ihrem Schmelzpunkt nach unveränderten Substanz erwies:

0,2678 g Rohprodukt gaben 0,6096 CO_2 und 0,1470 H_2O.

Ber. für $C_{21}H_{19}O_2Cl.2H_2O.HCl$		Gef.
C	61,30	62,08
H	5,88	6,14

0,2583 g umkrystallisierter Substanz gaben 0,6058 CO_2 und 0,1430 H_2O.

[0,4224 g gaben 0,2471 AgCl.]

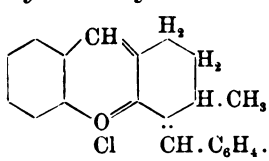
Ber. für $(C_{21}H_{19}O_2Cl.2H_2O)_2.HCl$		Gef.
C	64,14	63,96
H	6,03	6,19
Cl	13,54	[14,46]

3-Methyl-4-p-oxybenzaltetrahydroxanthyliumchlorid-Eisenchlorid schied sich in dunkelroten Krystallflocken ab, als eine Lösung von 1 g Oxoniumchlorid in 25 ccm Eisessig-Salzsäure mit festem Eisenchlorid versetzt wurde. Es läßt sich bei einiger Vorsicht, ohne zu verharzen, aus der fünfzigfachen Menge salzsäurehaltigen Eisessigs umkrystallisieren und bildet danach dunkelrote, rundliche Körner mit mattem Goldschimmer, die bei 153—154° schmelzen.

0,1955 g gaben 0,3628 CO_2 und 0,0724 H_2O.

Ber. für $C_{21}H_{19}O_2Cl.FeCl_3$		Gef.
C	50,32	50,61
H	3,82	4,14

d) *Anisaldehyd: 3-Methyl-4-p-methoxybenzal-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid-Eisenchlorid,*



, $FeCl_3$.

Der Versuch wurde angesetzt wie unter a) mit 1,4 g Anisaldehyd und das Kondensationsprodukt aus

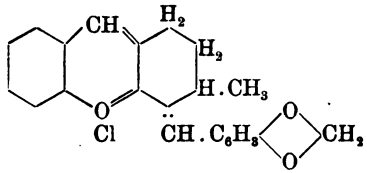
Digitized by Google

der blutroten Reaktionsflüssigkeit nach zwei Tagen durch Eisenchlorid gefällt. 1 g des Niederschlages brauchte zur Lösung etwa 100 ccm salzsäurehaltigen Eisessigs. Er schied sich daraus in dunkelroten, in der Mutterlauge stahlblau schimmernden Nadeln ab, die sich von 170° an zersetzten und bei 177° völlig geschmolzen waren.

0,2579 g gaben 0,4850 CO_2 und 0,1016 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{21}O_2Cl.FeCl_3$	Gef.
C	51,28	51,29
H	4,11	4,40

e) *Piperonal: 3-Methyl-4-piperonyliden-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid-Eisenchlorid,*

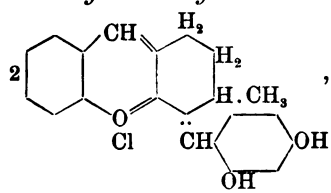


Der Versuch wurde wie unter a) mit 1,5 g Piperonal angesetzt. Aus der tiefvioletten Flüssigkeit fällte Eisenchlorid ein dunkles Pulver, ziemlich schwer löslich in Eisessig-Salzsäure; es krystallisiert daraus in prächtigen, flachen Nadeln, schwarz mit metallisch grün reflektierenden Flächen, die beim Zerreiben ein violettes Pulver geben und bei 166—167° schmelzen.

0,3706 g gaben 0,6810 CO_2 und 0,1254 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{19}O_3Cl.FeCl_3$	Gef.
C	49,92	50,11
H	3,62	3,78

f) *Resorcylaldehyd: 3-Methyl-4-o,p-dioxybenzal-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid,*



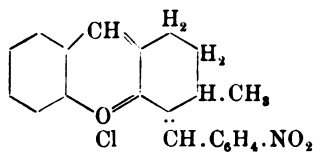
Digitized by Google

Die mit Salzsäure gesättigte Eisessiglösung von 0,01 Mol des Xanthyliumchlorids färbt sich beim Eintragen von 1,38 g Resorcylaldehyd sofort violett und erstarrt binnen kurzem durch das auskrystallisierende Kondensationsprodukt. Es bildet metallisch grün schimmernde, nach dem Zerdrücken dunkelrote Kryställchen, die sich bei 188—189° zersetzen und ihrer geringen Löslichkeit halber nach mehrtägigem Trocknen im evakuierten Exsiccator ohne weitere Reinigung analysiert wurden:

0,1852 g gaben 0,4696 CO_2 und 0,0952 H_2O.

	Ber. für $2C_{21}H_{19}O_3Cl.H_2O$	Gef.
C	69,31	69,16
H	5,54	5,75

g) *p-Nitrobenzaldehyd: 3-Methyl-4-p-nitrobenzal-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid-Eisenchlorid,*



, $FeCl_3$.

1,5 g p-Nitrobenzaldehyd wurden in 8 ccm Eisessig gelöst und mit der Xanthyliumchloridlösung vermischt, die sich schnell tief braungelb färbte, aber auch nach mehrtägigem Aufbewahren keine weitere Veränderung zeigte. Sie wurde also mit Eisenchlorid versetzt und das dadurch ausgefällte orangerote Pulver durch Krystallisation aus Eisessig-Salzsäure (200 ccm auf 1 g) gereinigt, aus der es in feinen Nädelchen vom Schmelzp. 144—145° wieder herauskam.

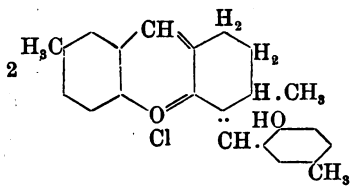
0,3626 g gaben 0,6272 CO_2 und 0,1203 H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{16}O_3NCl.FeCl_3$	Gef.
C	47,56	47,18
H	3,42	3,71

Digitized by Google

3. *3,13-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid* [V.] *und*

a) *5-Methylsalicylaldehyd*: *3,13-Dimethyl-4-(5-methyl-2-oxybenzal)-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid,*



Wir lösten 2,3 g 5-Methylsalicyl-m-methyl-R-hexanon [IV.] in 18 ccm gesättigter Eisessig-Salzsäure und gaben dazu nach einer halben Stunde 1,3 g 5-Methylsalicylaldehyd in 5 ccm Eisessig. Die Mischung färbte sich dunkelrot und schied beim Aufbewahren reichlich dunkelrote Nadeln mit metallisch grünem Oberflächenreflex ab, das erwartete Kondensationsprodukt, das nach dem Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Eisessig bei 154° schmolz.

0,2632 g gaben 0,6890 CO_2 und 0,1510 H_2O.

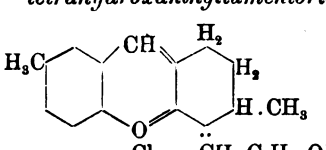
	Ber. für $(C_{23}H_{23}O_2Cl)_2.HCl$	Gef.
C	71,70	71,39
H	6,16	6,42

Die Eisenchloriddoppelverbindung des neuen Oxoniumchlorids krystallisiert in fast schwarzen, dunkelgrün schillernden Nädelchen vom Schmelzp. 179—180°.

0,1936 g gaben 0,3678 CO_2 und 0,0842 H_2O.

	Ber. für $C_{23}H_{23}O_2Cl.FeCl_3$	Gef.
C	52,19	51,82
H	4,70	4,86

b) *p-Oxybenzaldehyd*: *3,13-Dimethyl-4-p-oxybenzal-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid,*



Die Kondensation wurde wie unter a) mit 1,3 g p-Oxybenzaldehyd angesetzt. Aus der rubinroten Lösung

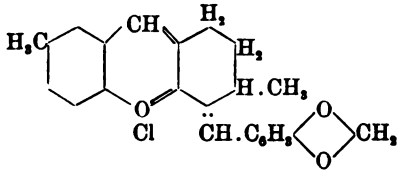
Digitized by Google

fielen bald goldgrün glänzende Kryställchen in reichlicher Menge aus. Sie schmolzen nach einmaligem Umkrystallisieren bei 175°.

0,2432 g gaben 0,6622 CO_2 und 0,1354 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{21}O_2Cl$	Gef.
C	74,87	74,26
H	6,00	6,23

c) *Piperonal: 3,13-Dimethyl-4-piperonyliden-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid-Eisenchlorid,*



, $FeCl_3$.

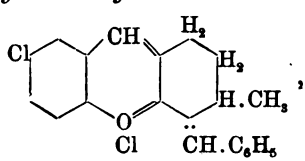
Als wir 3,13-Dimethyltetrahydroxanthyliumchlorid unter den üblichen Bedingungen mit Piperonal zusammenbrachten, erhielten wir nach einigen Tagen einen blauroten Krystallniederschlag vom Schmelzp. 174—175°. Da er sich aber wegen seiner großen Löslichkeit nicht gut aus Eisessig-Salzsäure umkrystallisieren ließ, haben wir nur die Eisenchloriddoppelverbindung daraus analysiert, weiche, dunkelrote Nadeln mit grünem Metallschimmer, die sich bei 156—157° verflüssigten.

0,2070 g gaben 0,3868 g CO_2 und 0,0794 g H_2O.

	Ber. für $C_{23}H_{21}O_3Cl.FeCl_3$	Gef.
C	50,84	50,96
H	3,90	4,29

4. *3-Methyl-13-chlor-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid* [VII.] *und*

a) *Benzaldehyd: 3-Methyl-4-benzal-13-chlor-1,2,3,4-tetrahydroxanthylium-chlorid-Eisenchlorid,*



, $FeCl_3$.

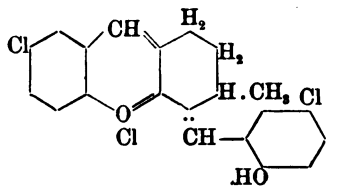
Digitized by Google

2,5 g 5-Chlorsalicylal-m-methyl-R-hexanon wurden durch Lösen in 30 ccm Eisessig und Sättigen mit HCl-Gas in das Tetrahydroxanthyliumchlorid verwandelt und mit 1 g Benzaldehyd versetzt, was einen Farbenumschlag von rubinrot nach braun hervorrief, sonst aber auch nach mehrtägigem Stehen keine sichtbare Reaktion. Eisenchlorid fällte nunmehr das Kondensationsprodukt als rotbraunes, krystallinisches Doppelsalz, das aus Eisessig-Salzsäure in braunen Kryställchen mit grünem Flächenreflex herauskam und um 140° schmolz.

0,2170 g gaben 0,3842 CO_2 und 0,0746 H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{18}OCl_2.FeCl_3$	Gef.
C	48,53	48,30
H	3,49	3,84

b) *5-Chlorsalicylaldehyd: 3-Methyl-4-(5-chlorsalicylal)-13-chlor-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid,*



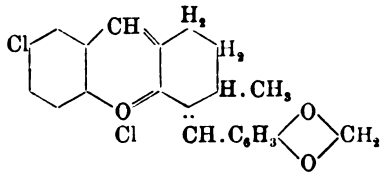
Die Verbindung kann wie unter a) aus 2,5 g 5-Chlorsalicylal-m-methyl-R-hexanon und 1,56 g 5-Chlorsalicylaldehyd gewonnen werden, oder einfacher, indem man 1,12 g d-m-Methyl-R-hexanon und 3,12 g 5-Chlorsalicylaldehyd in etwa 30 ccm Eisessig löst und HCl-Gas einleitet. Die Mischung färbt sich dabei schnell tiefrot und erfüllt sich nach einiger Zeit mit prächtigen, messingglänzenden Krystallen, die nach dem Umkrystallisieren sich um 150° zersetzen und wie 3,13-Dimethyl-4-p-oxybenzal-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid [II. 3b] *kein* „Krystallwasser" enthalten.

0,1508 g gaben 0,3266 CO_2 und 0,0652 H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{17}O_2Cl_3$	Gef.
C	59,36	59,07
H	4,75	4,84

Digitized by Google

c) *Piperonal: 3-Methyl-4-piperonyliden-13-chlor-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid-Eisenchlorid,*



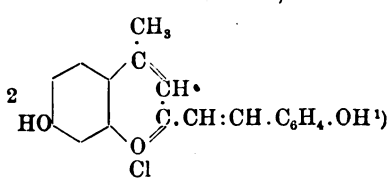
Die Verbindung wurde wie unter a) mit 1,5 g Piperonal erhalten. Sie bildet grünlichgolden schimmernde Kryställchen, zerrieben ein dunkelviolettes Pulver, und zersetzt sich um 160°.

0,2868 g gaben 0,4940 CO_2 und 0,0910 H_2O.

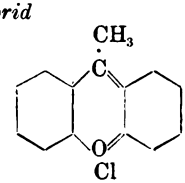
	Ber. für $C_{22}H_{18}O_3Cl_2.FeCl_3$	Gef.
C	46,87	46,98
H	3,22	3,55

5. *2,4-Dimethyl-9-oxybenzopyryliumchlorid und*

a) *Salicylaldehyd: 2,o-Oxystyryl-4-methyl-9-oxybenzopyryliumchlorid,*



¹) Statt des α-ständigen könnte hier ebenso wie in den Pyryliumchloriden VIII. und IX. auch das γ-ständige Methyl mit dem Aldehyd reagiert haben. Wir halten aber ersteres für wahrscheinlicher, weil auch in der Pyridinreihe Methyle am α-C reaktiver sind wie am γ-C, und weil wir die Reaktionsfähigkeit des Methyls im *ms-Methylxanthyliumchlorid*



gegen Aldehyde und gegen salpetrige Säure bisher nicht sicher nachweisen konnten.

Digitized by Google

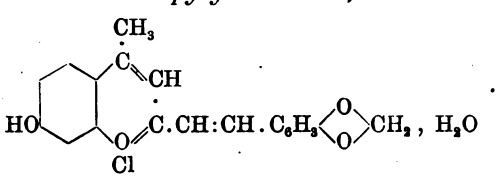
Wenn man 2,3 g 2,4-Dimethyl-9-oxybenzopyryliumchlorid mit 1,22 g Salicylaldehyd zusammen in 12 ccm Eisessig löst und mit HCl-Gas sättigt, färbt sich die Mischung kräftig rotgelb und beginnt nach einigen Stunden rote Krystallkörnchen auszuscheiden, die schließlich zu einer festen Kruste zusammenwachsen. Sie sind auch in siedendem Eisessig äußerst wenig löslich und konnten deshalb für die Analyse nur durch wiederholtes Auskochen damit gereinigt werden. Mit Natronlauge befeuchtet, färben sie sich im ersten Augenblick violett und geben dann eine orangerote Lösung, aus der Essigsäure das Carbinol in roten, amorphen, vorläufig nicht näher untersuchten Flocken fällt.

Das analysierte Präparat verfärbte sich allmählich von etwa 170° an und zersetzte sich unter Aufschäumen bei 189°.

0,1672 g gaben 0,4112 CO_2 und 0,0788 H_2O.

	Ber. für $2C_{18}H_{15}O_3Cl.H_2O$	Gef.
C	66,76	67,07
H	4,98	5,27

b) *Piperonal*; *2-Methylendioxystyryl-4-methyl-9-oxybenzopyryliumchlorid,*



Die hellgelbe Lösung von 2,3 g Ausgangschlorid in 12 ccm Eisessig färbt sich beim Eintragen von 1,5 g Piperonal sofort rot, ein Zeichen, daß bereits unter diesen Umständen beide sich zu vereinigen beginnen. Nach dem Sättigen mit HCl-Gas erstarrt das Gemisch binnen wenigen Stunden zu einem dünnen Brei dunkelroter, grün schimmernder Kryställchen vom Schmelzp. 215°. Da sie sich beim Umkrystallisieren aus Eisessig-Salzsäure z. T. in dunkle Harztröpfchen verwandelten, wurden sie nur

Digitized by Google

mit Eisessig und trockenem Äther ausgewaschen und dann sogleich analysiert:

0,1834 g gaben 0,4231 CO_2 und 0,0800 H_2O.

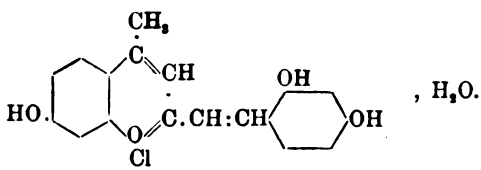
	Ber. für $C_{19}H_{15}O_4Cl.H_2O$	Gef.
C	63,22	62,92
H	4,75	4,88

Das zugehörige *Eisenchloriddoppelsalz* ist ein feiner, schwarzbrauner Niederschlag, äußerst schwer löslich in Eisessig. Zur Analyse kam ein dreimal damit ausgekochtes Produkt, das sich um 190° zersetzte:

0,2204 g gaben 0,3648 CO_2 und 0,0610 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{15}O_4Cl.FeCl_3$	Gef.
C	45,17	45,14
H	2,99	3,09

c) *Resorcylaldehyd*: *2-(2,4-Dioxystyryl)-4-methyl-9-oxybenzopyryliumchlorid,*



, H_2O.

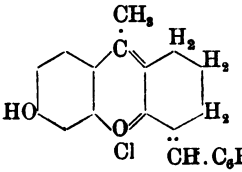
Die Kondensation zwischen Dimethyloxybenzopyryliumchlorid (2,3 g) und Resorcylaldehyd (1,3 g) verläuft äußerlich ganz ähnlich wie a). An der Kolbenwand setzen sich erst einzelne dunkle Krystallkörner ab, die schließlich eine zusammenhängende, fest anhaftende Schicht bilden. Nach einer Woche wurde die Mutterlauge davon abgegossen, das Reaktionsprodukt in einer Reibschale zerdrückt und wiederholt mit salzsäurehaltigem Eisessig ausgekocht. Es blieb dabei als metallisch grün schimmerndes Pulver vom Schmelzp. 232° zurück.

0,2131 g gaben 0,4912 CO_2 und 0,0981 H_2O.
0,2345 g „ 0,5392 CO_2 „ 0,1067 H_2O.
0,1974 g „ 0,0787 AgCl.

	Ber. für $C_{19}H_{15}O_4Cl.H_2O$	Gef.	
C	61,96	62,87	62,77
H	4,92	5,15	5,09
Cl	10,17	9.86	

Digitized by Google

6. *10-Methyl-12-oxy-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid und p-Oxybenzaldehyd: 10-Methyl-4-p-oxybenzal-12-oxy-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid,*



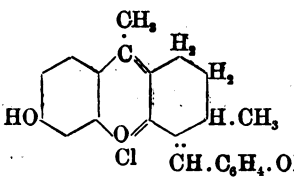
, H_2O.

2,5 g des Tetrahydroxanthyliumchlorids wurden in 25 ccm Eisessig gelöst und nach dem Sättigen mit Salzsäuregas mit 1,3 g p-Oxybenzaldehyd versetzt. Dabei färbte sich das Gemisch rotbraun und schied beim Aufbewahren nach einiger Zeit das Kondensationsprodukt als dunkelrotbraune, zusammenhängende, krystalline Schicht ab. Es schmolz nach dem Zerkleinern und mehrmaligem Auskochen mit Eisessig ziemlich unscharf bei 205—206°.

0,2166 g gaben 0,5366 CO_2 und 0,1089 H_2O.
0,2050 g „ 0,0816 AgCl.

	Ber. für $C_{21}H_{19}O_3Cl.H_2O$	Gef.
C	67,63	67,57
H	5,68	5,63
Cl	9,52	9,85

7. *3,10-Dimethyl-12-oxy-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid und* a) *Salicylaldehyd: 3,10-Dimethyl-4-salicylal-12-oxy-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid,*



, H_2O.

Die Lösung von 2,64 g Ausgangsmaterial in 26 ccm Eisessig-Salzsäure färbte sich beim Eintropfen von 1,2 g Salicylaldehyd zuerst blutrot, hellte sich dann aber langsam wieder auf, während gleichzeitig ein leuchtend rotes Krystallpulver ausfiel. Es schmolz nach wiederholtem

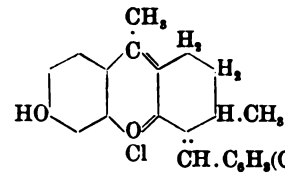
Digitized by Google

Ausziehen mit heißem Eisessig bei 247—248° nach vorherigem Erweichen und Sintern.

0,2078 g gaben 0,5197 CO_2 und 0,1078 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{21}O_5Cl.H_2O$	Gef.
C	68,91	68,21
H	5,99	5,80

b) *Resorcylaldehyd: 3,10-Dimethyl-4-(2,4-dioxybenzal)-12-oxy-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid,*



Diese Verbindung haben wir zuerst in Form eines dunkelroten Krystallpulvers von der der Formel $(C_{22}H_{21}O_4Cl.HCl)_2.H_2O$ entsprechenden Zusammensetzung erhalten, als wir 2,64 g Dimethyloxytetrahydroxanthyliumchlorid mit 1,3 g p-Oxybenzaldehyd zusammen in 15 ccm Eisessig gelöst mit Salzsäuregas behandelten. Es begann schon während des Einleitens auszufallen, wurde nach zwei Tagen abfiltriert und für die Analyse nur durch Auswaschen mit Eisessig und trockenem Äther gereinigt:

0,2088 g gaben 0,4714 CO_2 und 0,1048 H_2O.

	Ber. für $(C_{22}H_{21}O_4Cl.HCl)_2.H_2O$	Gef.
C	61,39	61,57
H	5,39	5,62

Es löste sich kaum in kochendem, salzsäurehaltigem Eisessig, reichlicher mit tiefvioletter, permanganatähnlicher Farbe in Wasser und Alkohol und zersetzte sich bei 210—211°.

Als wir bei einer Wiederholung des Versuches das Ausgangsmaterial zunächst für sich in der 10fachen Menge Eisessig lösten und den Aldehyd erst nach dem Sättigen mit Salzsäure hinzufügten, bekamen wir eine klare, rote Lösung, die nur ganz allmählich, im Lauf mehrerer Wochen, schwarze Krystallkrusten absetzte.

Digitized by Google

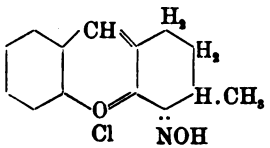
Sie schmolzen nach dem Auskochen mit Eisessig unter Zersetzung bei 239° und entsprachen in ihrer Zusammensetzung der Formel $2C_{22}H_{21}O_4Cl.3H_2O$:

0,2116 g gaben 0,4966 CO_2 und 0,1132 H_2O.

	Ber. für $2C_{22}H_{21}O_4Cl.3H_2O$	Gef.
C	64,13	64,01
H	5,88	6,00

III. Nitrosierung der Oxoniumchloride I. und V.

a) *3-Methyl-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid* [I.] *und salpetrige Säure: 3-Methyl-4-oximido-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid,*



, H_2O.

10,8 g Salicylal-m-methyl-R-hexanon werden durch Lösen in 85 ccm konz. Eisessig-Salzsäure in das Pyryliumchlorid verwandelt, dann unter guter Kühlung mit kaltem Wasser mit 7,5 g Isoamylnitrit + 22,5 ccm Eisessig versetzt. Die Mischung färbt sich dabei gelbbraun und beginnt bald strahlenförmig angeordnete, hellgelbe Nädelchen abzuscheiden, die sie binnen kurzem vollkommen erstarren lassen. Sie werden nach 1—2 Stunden abgesaugt, mit etwas Eisessig ausgewaschen, durch vorsichtiges Erwärmen in 100 ccm Eisessig (ohne Salzsäurezusatz!) gelöst und durch Impfen und Wasserkühlung möglichst schnell wieder zur Krystallisation gebracht. Man erhält so schließlich etwa 11 g analysenreiner Substanz. Sie verpufft bei 194—195°, nachdem sie bereits von etwa 125° an sich langsam verfärbt hat; der Schmelzpunkt des exsiccatortrocknen Rohproduktes ist erheblich höher, aber sehr viel weniger scharf (215 bis 220°).

0,2114 g gaben 0,4636 CO_2 und 0,1102 H_2O.
0,2918 g „ 18,4 ccm Stickgas bei 20° und 751 mm Druck.

Digitized by Google

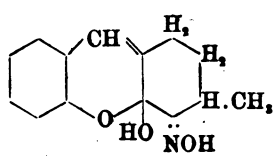
Ber. für $C_{14}H_{14}O_2NCl.H_2O$		Gef.
C	59,65	59,81
H	5,73	5,83
N	4,99	5,18

Methyloximidotetrahydroxanthyliumchlorid-Eisenchlorid ist noch empfindlicher als das freie Oxoniumchlorid und nur unter bestimmten Bedingungen in guter Ausbeute daraus zu erhalten. Wir lösten 2 g Ausgangsmaterial in 20 ccm Eisessig, ließen abkühlen und versetzten, ehe noch die Krystallisation begonnen hatte, mit 5 ccm einer konz. Lösung von Eisenchlorid in schwach salzsäurehaltigem Eisessig. Nach einiger Zeit erfüllte sich dann die Flüssigkeit mit den dunkelgelben, dünnen Prismen der Doppelverbindung, die wir wegen ihrer großen Löslichkeit in Eisessig und Äther für die Analyse nur durch vorsichtiges Abspülen mit einigen Tropfen Eisessig reinigen konnten. Ihr Schmelzpunkt ist auch nach sorgfältigem Trocknen sehr unscharf; sie fängt schon unter 100° an weich zu werden, ist aber völlig flüssig erst gegen 120°.

0,3106 g gaben 0,4530 CO_2 und 0,1062 H_2O.
0,3179 g „ 0,4626 CO_2 „ 0,1090 H_2O.

Ber. für $C_{14}H_{14}O_2NCl.FeCl_3$		Gef.	
C	39,45	39,77	39,69
H	3,31	3,82	3,84

Gießt man eine zehnprozentige Lösung des Oximidochlorids in Eisessig in die zehnfache Wassermenge, so fällt das ihr entsprechende *Carbinol*



in rötlichweißen, amorphen Flocken aus, die durch Zugabe einer wäßrigen Lösung von Natriumacetat (10 g auf 10 g Chlorid) in gut filtrierbare Form gebracht, aber nach dem Absaugen und Auswaschen auf keine Weise krystallisiert erhalten werden konnten. Sie schmolzen anfangs unscharf oberhalb 120°, ihr Schmelz-

Digitized by Google

punkt erfuhr aber bei längerem Aufbewahren im Exsiccator eine Erhöhung bis gegen 200°, die wohl durch langsamen Wasserverlust hervorgerufen war, entsprechend folgender Gleichung: $2\,C_{14}H_{15}O_3N - H_2O = C_{28}H_{28}O_5N_2$. Übereinstimmend damit gab eine Analyse der getrockneten Substanz folgendes Resultat:

0,1864 g gaben 0,4816 CO_2 und 0,1036 H_2O.
0,1676 g „ 8,8 ccm Stickgas bei 19° und 757 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{15}O_3N$	Ber. für $C_{28}H_{28}O_5N_2$	Gef.
C	68,53	71,14	70,40
H	6,16	5,97	6,22
N	5,73	5,95	6,02

Beim Übergießen mit der zehnfachen Menge Eisessig-Salzsäure löste sich die Substanz zunächst mit gelbbrauner Farbe, um nach einiger Zeit als Methyloximidotetrahydroxanthyliumchlorid mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften wieder auszukrystallisieren.

α-Methyl-γ$^{\alpha}$-cumarinobuttersäurenitril, $C_{14}H_{13}O_2N$ [XIV.].

6,1 g des im Exsiccator getrockneten „Carbinols“[1]) werden mit 61 g Pyridin übergossen und dazu ziemlich schnell 8—10 g Benzoylchlorid getropft. Nach einigen Stunden rührt man das Ganze in einen Überschuß zehnprozentiger Essigsäure; es fällt ein schweres, gelbliches Öl aus, das langsam erstarrt. Man saugt dann ab, wäscht zur Entfernung der Benzoesäure mit verdünnter Sodalösung aus und krystallisiert den darin unlöslichen Rückstand wiederholt aus verdünntem Alkohol um, aus dem er sich in weißen, kugelig vereinigten Nädelchen absetzt. Sie schmolzen scharf bei 116° und erwiesen sich bei einer quantitativen Bestimmung als chlorfrei.

---

[1]) Oder 7 g Methyloximidotetrahydroxanthyliumchlorid $C_{14}H_{14}O_2NCl.H_2O$,
das mit Pyridin sogleich in Carbinol und Salzsäure zerfällt:
$C_{14}H_{14}O_2NCl.H_2O + C_5H_5N = C_{14}H_{14}O_3N.OH + C_5H_5N.HCl$.

Digitized by Google

I. 0,2834 g gaben 0,7702 CO_2 und 0,1588 H_2O.
II. 0,2760 g „ 0,7445 CO_2 „ 0,1488 H_2O.
III. 0,2874 g „ 0,7750 CO_2 „ 0,1520 H_2O.
IV. 0,2323 g „ 0,6267 CO_2 „ 0,1221 H_2O.
I. 0,2818 g „ 15,0 ccm Stickgas bei 20° u. 758 mm Druck.
II. 0,3196 g „ 17,7 ccm „ „ 23° „ 745 mm „ .

Ber. für $C_{14}H_{12}O_2N$		Gef.			
		I	II	III	IV
C	73,97	74,12	73,57	73,54	73,58
H	5,77	6,27	6,03	5,92	5,88
N	6,17	6,09	6,13	—	—

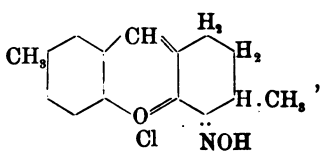
α-Methyl-γ^a-cumarinobuttersäure $C_{14}H_{14}O_4$ [XV.].

Zur Verseifung erhitzten wir 1 g Nitril mit 6 ccm 5n-Salzsäure im Einschmelzrohr 3 Stunden auf 150°, trennten die Rohsäure von kohligen Zersetzungsprodukten durch Verreiben mit verdünnter Sodalösung und reinigten sie nach dem Wiederausfällen durch wiederholte Krystallisation aus verdünntem Alkohol. Sie bildete danach weiße Nädelchen und verflüssigte sich bei 141—142°.

0,1968 g gaben 0,4910 CO_2 und 0,1044 H_2O.

Ber. für $C_{14}H_{14}O_4$		Gef.
C	68,25	68,03
H	5,73	5,94

b) *3,13-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid* [V] *und salpetrige Säure*: *3,13-Dimethyl-4-oximido-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid,*



, $2H_2O$.

Die Oximidoverbindung aus Dimethyltetrahydroxanthyliumchlorid ist für sich wegen ihrer größeren Löslichkeit in Eisessig sehr viel schwieriger zugänglich wie das einfach methylierte Produkt. Wir haben sie aber nach einigen vergeblichen Versuchen schließlich doch in wohlausgebildeten gelben Nadeln zur Abscheidung bringen können, indem wir 2,3 g 5-Methylsalicylal-m-

Digitized by Google

methyl-R-hexanon in 17 ccm Eisessig-Salzsäure lösten und dazu bei möglichst tiefer Temperatur 1,5 g Isoamylnitrit und 6 ccm Eisessig tropfenweise hinzufügten. Sie schmolzen nach dem Abpressen auf Ton bei 204—205° unter Zersetzung, nach mehwöchigem Aufbewahren im Exsiccator bei 218—220° und enthielten in diesem Zustande noch zwei Mol. Wasser mehr, als die Theorie verlangt:

0,3138 g gaben 0,6614 CO_2 und 0,1708 H_2O.

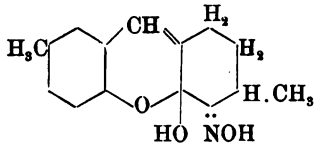
	Ber. für $C_{15}H_{16}O_2ClN.2H_2O$	Gef.
C	57,40	57,48
H	6,37	6,09

Verhältnismäßig beständig ist dagegen in diesem Fall die *Eisenchlorid-Doppelverbindung.* Sie krystallisiert in derben, gelbbraunen Nadeln aus, wenn man in das Reaktionsgemisch nach zwei Stunden gepulvertes käufliches Eisenchlorid im Überschuß einträgt, läßt sich bei einiger Vorsicht ganz gut aus warmem Eisessig umkrystallisieren und zersetzt sich danach bei 165°.

0,2868 g gaben 0,4314 CO_2 und 0,1022 H_2O.

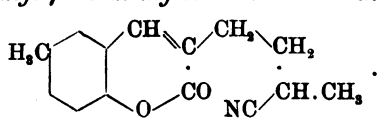
	Ber. für $C_{15}H_{16}O_2NCl.FeCl_3$	Gef.
C	40,93	41,01
H	3,67	3,99

Es war uns mit ihrer Hilfe ohne allzu großen Zeit- und Materialverlust möglich, die für den Umlagerungsversuch erforderliche Menge von *Dimethyloximidotetrahydroxanthenol*



zu gewinnen.

α-Methyl-γ^{α}-5-methylcumarinobuttersäurenitril,



Digitized by Google

5,2 g des Carbinols, das wir durch Einrühren einer Eisessiglösung von 22 g Dimethyloximidotetrahydroxanthyliumchlorid-Eisenchlorid in 1000 ccm Wasser + 30 g krystallisierten Natriumacetats ausgefällt und sorgfältig getrocknet hatten, wurden in 52 g Pyridin gelöst und durch 6 g Benzoylchlorid in das Nitril verwandelt. In derselben Weise wie das niedrigere Homologe isoliert und gereinigt, bildete es schließlich weiße Nadeln vom Schmelzp. 105—106°, die beim Verseifen in guter Ausbeute

α-Methyl-γ^{a}-5-methylcumarinobuttersäure

als weißes, bei 142—143° schmelzendes Krystallpulver (aus Methylalkohol + Wasser) lieferten:

0,1904 g gaben 0,4832 CO_2 und 0,1100 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{16}O_4$	Gef.
C	69,19	69,21
H	6,20	6,46

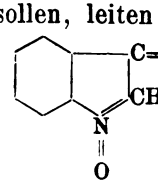
Lichtchemische Synthese von Indolderivaten;

von *Paul Pfeiffer.*

Unter experimenteller Mitarbeit von *S. Braude, R. Fritsch, W. Halberstadt, G. Kirchhoff, J. Kléber* und *P. Wittkop.*

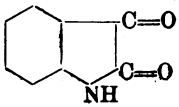
[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Zürich.]

(Eingelaufen am 9. August 1915.)

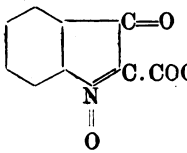
Die neuen Verbindungen lichtchemischer Synthese, die hier beschrieben werden sollen, leiten sich von der noch unbekannten Verbindung  ab, die ihrer-

Digitized by Google

seits nahe verwandt und isomer mit dem Isatin

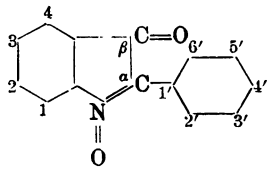


ist. Ein einfaches Derivat dieses Isatin-Isomeren ist der von Baeyer[1]) vor einer Reihe von Jahren dargestellte „Isatogensäureester", dem, wie wir sehen werden, die Formel



zukommt.

Wir wollen daher, um jede unnötige neue Namenbildung zu vermeiden, unseren Grundkörper als „*Isatogen*" bezeichnen. Die für ihn und sein α-Phenylderivat gewählte Ortsbezeichnung ist aus folgendem Schema ersichtlich:



Die Isatogene bieten deshalb besonderes Interesse, weil sie ausgesprochen chinoiden Charakter haben; sie stellen die ersten mit Sicherheit bekannten metachinoiden Körper dar.

Der allgemeine Teil der vorliegenden Abhandlung gliedert sich in folgende Abschnitte:

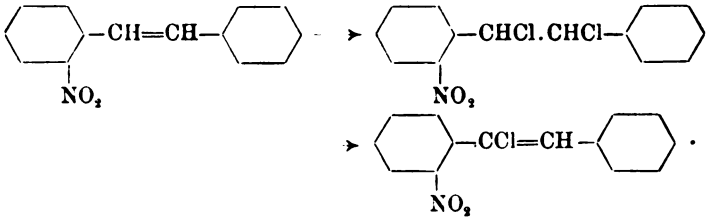
a) *Lichtchemische Reaktionen in der Stilbenreihe.*
b) *Konstitution der Lichtumwandlungsprodukte.*
c) *Die Phenylisatogene als chinoide Substanzen.*
d) *Die Konstitution des Baeyerschen Isatogensäureesters.*
e) *Spezielle Angaben über die Phenylisatogene und ihre Vorstufen.*
f) *Spezielle Angaben über die Isatogensäureester und ihre Vorstufen.*

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 2258 (1880).

Digitized by Google

a) Lichtchemische Reaktionen in der Stilbenreihe.[1])

Das Ausgangsmaterial zur Gewinnung der lichtchemischen Produkte bilden die o-nitrierten Stilbene, die wir meist durch Kondensation von Derivaten des o-Nitrotoluols mit Benzaldehyd und seinen Substitutionsprodukten erhielten. Behandelt man die o-Nitrostilbene mit Chlor, so entstehen in normaler Reaktion o-nitrierte Stilbenchloride, welche beim Erwärmen mit Pyridin unter Verlust eines Chlorwasserstoffmoleküls in o-nitrierte Monochlorstilbene übergehen, gemäß dem Schema:



Setzt man nun die farblosen bis hellgelben Pyridinlösungen[2]) der o-nitrierten Stilbenchloride oder der o-nitrierten Monochlorstilbene dem Sonnenlicht aus, so färben sie sich mit mehr oder weniger großer Geschwindigkeit orangegelb, orange und schließlich tief orangerot; dann beginnt — falls die Lösungen nicht zu verdünnt sind — die Abscheidung orangefarbener bis violetter Krystalle, die sich durch Umkrystallisieren leicht in reiner Form gewinnen lassen. Die Ausbeute an reinen Produkten wechselt von Fall zu Fall; sie beträgt bis 60 Proz. der berechneten Menge.

Diese Lichtumwandlungsprodukte, von denen schon 16 verschiedene dargestellt werden konnten: Nitrile, Carbonsäuren, Ester, Phenole, Methoxyverbindungen, Nitroderivate usw., entstehen unter Chlorwasserstoffab-

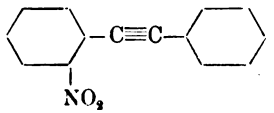
[1]) Siehe hierzu auch die vorläufige Mitteilung, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1825 (1912).

[2]) Man kann auch Chinolin als Lösungsmittel verwenden; mit Benzol, Eisessig und Alkohol wurde kein positives Resultat erhalten.

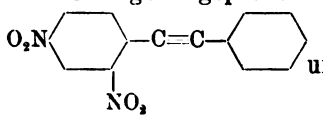
Digitized by Google

spaltung, sie sind also vollständig chlorfrei; ihrer empirischen Zusammensetzung nach entsprechen sie den o-nitrierten Tolanen. Daß aber diese nicht vorliegen können, ergibt sich schon aus der tiefen Farbe unserer Körper, vor allem aber daraus, daß die hellfarbigen, wirklichen o-Nitrotolane, die durch vorsichtige Einwirkung von Alkali auf die Monohalogenstilbene entstehen, ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften nach grundverschieden von den lichtchemischen Produkten sind.

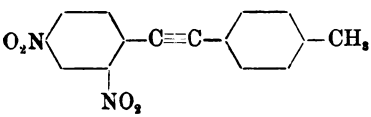
Diese o-Nitrotolane gehen noch leichter in die tieffarbigen Verbindungen über wie die o-Nitrostilbenchloride und die o-Nitrochlorstilbene. Setzt man die Pyridinlösung des einfachsten o-nitrierten Tolans,



kurze Zeit dem Sonnenlicht aus oder erwärmt man sie einige Stunden lang auf dem Wasserbad, so färbt sie sich tief orangerot; beim Verdunsten der Lösung krystallisiert dann das Umlagerungsprodukt aus. Beim 2,4-Dinitrotolan



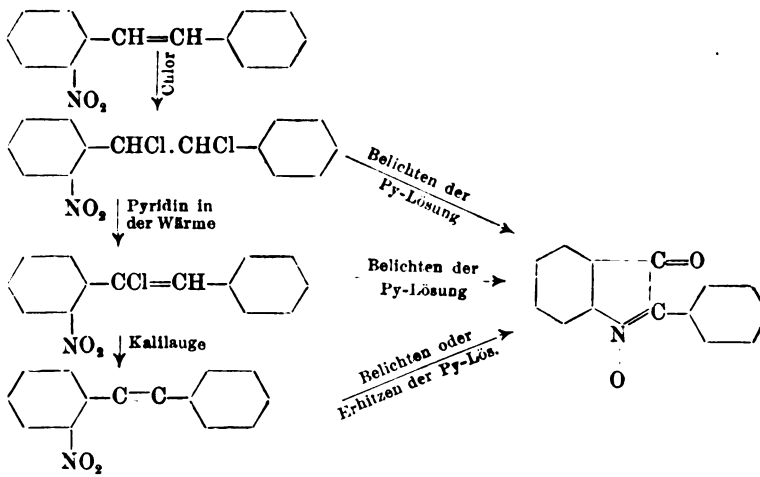
und seinem 4'-Methylderivat



verläuft die Umwandlung (in Pyridinlösung) besonders leicht; sie ist bei gewöhnlicher Temperatur in einigen Stunden, in der Wärme in wenigen Minuten beendet; Belichtung ist hier weder in der Wärme noch in der Kälte erforderlich.

Berücksichtigen wir nun, daß die Lichtumwandlungsprodukte der o-Nitrostilbenchloride bzw. o-Nitromonochlorstilbene gemäß den Erörterungen des nächsten Abschnitts Derivate des α-Phenylisatogens sind, so können wir ihre Bildungsweisen durch das folgende Schema wiedergeben:

Digitized by Google



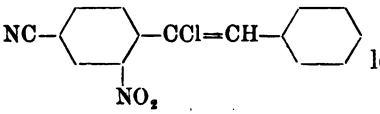
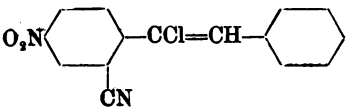
Über den näheren Mechanismus unserer lichtchemischen Reaktion, die, wie einige Versuche gezeigt haben, durch die kurzwelligen Strahlen des Sonnenspektrums hervorgerufen wird, läßt sich noch nichts mit Bestimmtheit aussagen. Vor allem wissen wir noch nicht, ob bei der lichtchemischen Umwandlung der o-Nitrostilbenchloride und o-Nitrochlorstilbene zunächst o-Nitrotolane entstehen und diese sich dann zu den Isatogenen isomerisieren, oder ob die Chlorwasserstoffabspaltung und Sauerstoffwanderung gleichzeitige bzw. sich gegenseitig bedingende Prozesse sind. Jedenfalls vermag Pyridin allein (ohne Sonnenlicht) aus den Dichloriden bei gewöhnlicher Temperatur keinen Chlorwasserstoff abzuspalten; die Monochlorstilbene sind sogar gegen siedendes Pyridin durchaus stabil.

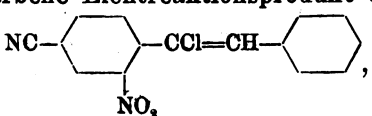
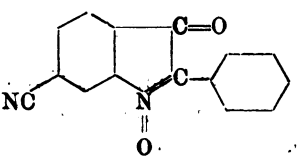
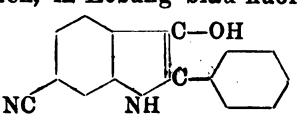
b) Konstitution der Lichtumwandlungsprodukte.

Nach unserer Auffassung spielen sich bei der lichtchemischen Umwandlung der Nitrostilbenchloride und Nitrochlorstilbene drei Vorgänge ab. Es wird Chlorwasserstoff abgespalten, ein Sauerstoffatom der Nitrogruppe wandert an das mit dem nitrierten Phenylkern verbundene Kohlenstoffatom der C_2-Brücke und es tritt

Digitized by Google

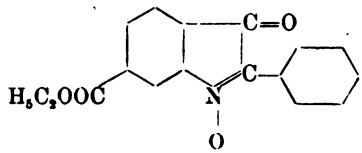
Ringschluß zwischen dem Stickstoffatom der Nitrogruppe und dem zweiten Kohlenstoffatom der C_2-Brücke ein (siehe das obige Reaktionsschema).

Daß unsere Reaktion unter Ringschluß verläuft, also eine ortho-Kondensation darstellt, ist schon aus der Tatsache zu entnehmen, daß nur solche Stilbenchloride und Monochlorstilbene bei der Belichtung ihrer Pyridinlösungen tieffarbige Produkte liefern, welche eine Nitrogruppe in *o-Stellung zur C_2-Brücke* enthalten. So läßt sich 2-Nitro-4-cyan-μ-chlorstilben  leicht lichtchemisch umwandeln, während sich das isomere 4-Nitro-2-cyan-μ-chlorstilben  unter ganz den gleichen Bedingungen nicht verändert.

Den schönsten Beweis aber für die Zweckmäßigkeit einer cyclischen Formulierung der lichtchemischen Produkte liefert der Verlauf ihrer Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig. Sie gehen nämlich bei der Reduktion glatt in fast farblose, in ätherischer Lösung prachtvoll blau fluorescierende Phenylindoxyle über. So läßt sich das gelborangefarbene Lichtreaktionsprodukt des Nitrocyanchlorstilbens  , dem nach unserer Theorie die Formel  zukommt (Schmelzp. 227°), in guter Ausbeute zu dem schwach gelb gefärbten, in Lösung blau fluorescierenden Cyan-phenyl-indoxyl  reduzieren.

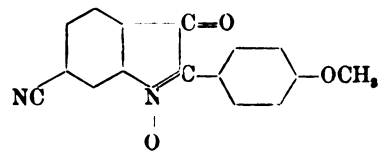
Digitized by Google

Analog entstehen aus den Isatogenen



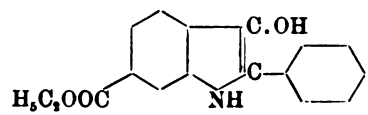
(orangefarbene Nadeln; Schmelzp. 138°)

und

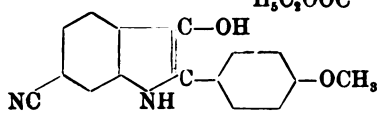


(violette Blättchen; Schmelzp. 257°)

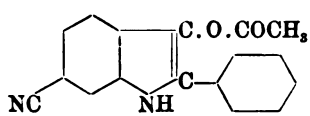
die fast farblosen Indoxyle



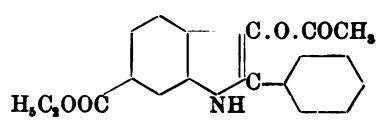
und



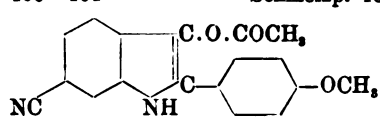
. Alle drei Reduktionsprodukte geben beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid farblose, gut krystallisierte Acetylderivate, welche im Gegensatz zu ihren Grundkörpern in Lösung nicht oder nur schwach fluorescieren:



Schmelzp. 190—191°

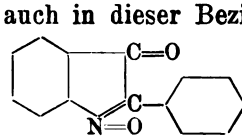


Schmelzp. 187—190°



Schmelzp. 204°

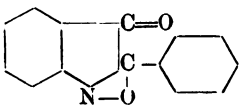
Bevor aber das Konstitutionsproblem unserer lichtchemischen Produkte als erledigt betrachtet werden konnte, mußte noch die Funktion der beiden, ursprünglich der o-Nitrogruppe angehörigen Sauerstoffatome festgelegt werden. Daß auch in dieser Beziehung das von uns gewählte Symbol



, nach welchem

Digitized by Google

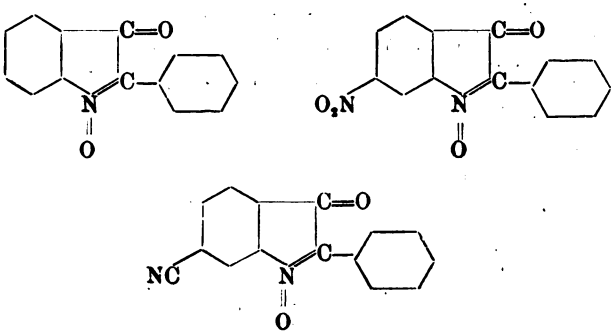
im Molekül *zwei* reaktionsfähige Gruppen $>C=O$ und $>N=O$ vorhanden sind, das Richtige trifft, und jedenfalls einer Schreibweise mit dreiwertigem Stickstoffatom und nur *einer* reaktionsfähigen Gruppe:



vorzuziehen ist, zeigt der Verlauf der Oximierung der Isatogene.

Läßt man auf die Isatogene salzsaures Hydroxylamin in siedend alkoholischer Lösung einwirken[1]), so entstehen in allen bisher untersuchten Fällen *zwei zu einander isomere Isatogenmonoxime.* Von diesen Oximen ist das eine jedesmal hellgelb bis gelb gefärbt und in wäßrigem Ammoniak schwer mit grünstichig gelber Farbe löslich, während das zweite Oxim orangefarben ist und sich in wäßrigem Ammoniak leicht mit oranger Farbe löst; beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid geben die gelben wie die orangen Oxime charakteristische Acetylderivate.

Über die Eigenschaften der Oxime der drei Isatogene



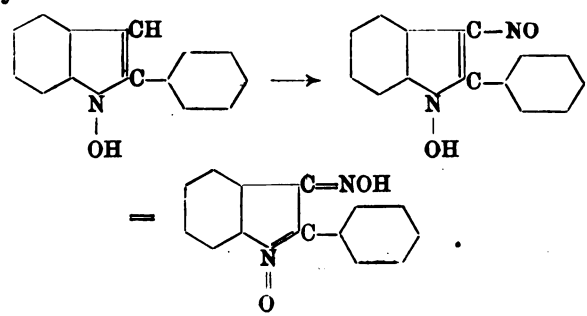
möge die folgende Tabelle orientieren:

[1]) Die Anwendung von freiem Hydroxylamin wurde vermieden, um Reduktionswirkungen auszuschließen.

Digitized by Google

	gelbe Oxime	*orangefarbene Oxime*
Phenylisatogen	Schmelzp. 167—168° hellgelbe, prismatische Krystalle; löslich in wäßer. NH_3 mit grünstichig gelber Farbe.	Schmelzp. 236° gelborange, glänzende Blättchen; in wäßer. NH_3 gut löslich mit gelboranger Farbe.
Nitrophenylisatogen	Schmelzp. 183° gelbe Krystalle; schwer löslich in wäßer. NH_3 mit grünstichig gelber Farbe.	Schmelzp. etwa 250° dimorph; orangegelbe Blättchen und orangerote Blättchen; in wäßer. NH_3 gut löslich mit oranger Farbe.
Cyanphenylisatogen	Schmelzp. 218° hellgelbe, flache Nadeln; schwer löslich in wäßer. NH_3 mit grünstichig gelber Farbe.	Schmelzp. etwa 246° glänzende, gelborange Blättchen; in wäßer. NH_3 gut löslich mit braunoranger Farbe.

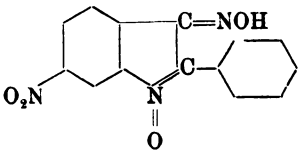
Besonders einfach hat sich die Konstitutionsaufklärung der orangefarbenen Oxime gestaltet. Das orangefarbene Oxim aus Phenylisatogen $C_6H_4\begin{smallmatrix}CO\\NO\end{smallmatrix}C.C_6H_5$ ist nämlich seinen ganzen Eigenschaften nach, Schmelzpunkt, Farbe der festen Substanz, Lösungsfarbe in Ammoniak, identisch mit dem von Angeli und Angelico[1]) dargestellten Einwirkungsprodukt von Amylnitrit auf N-Oxyphenylindol:



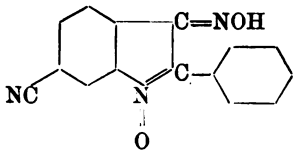
[1]) R. A. L. [5] 15, II, 761 (1907); Zentralbl. 1907, I, 782.

Digitized by Google

Danach ist dieses Oxim normales C-Oxim, bei dessen Bildung die >C=O-Gruppe des Phenylisatogens beteiligt ist; wir werden also den beiden anderen orangefarbenen Oximen die entsprechenden Formeln



und

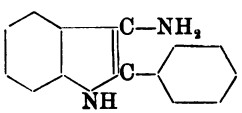


Schmelzp. 250° *Schmelzp.* 246°

zuerteilen.[1])

Für die gelben Oxime sind jetzt noch zwei prinzipiell verschiedene Auffassungen möglich. Entweder sind diese Verbindungen stereoisomer bzw. desmotropisomer mit den orangefarbenen C-Oximen, oder aber sie sind in dem Sinne strukturverschieden von diesen, daß die NOH-Gruppe bei den gelben Oximen eine andere Stelle im Molekül einnimmt wie bei den orangen. Daß die letztere Ansicht zutreffend ist, daß also in den Phenylisatogenen außer der Gruppe >C=O noch eine zweite reaktionsfähige Gruppe vorhanden ist, ergibt sich aus folgendem:

Das C-Oxim des Phenylisatogens geht nach Angeli und Angelico bei der Reduktion mit Zinkstaub in saurer Lösung in Aminophenylindol



über.

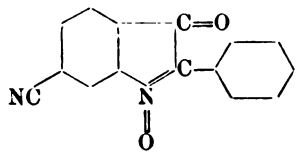
Wären nun unsere gelben Oxime stereoisomer oder desmotropisomer zu den orangen Oximen, so müßten sie sich wie die letzteren zu Aminophenylindolen reduzieren lassen. Sie werden aber mit Zinkstaub in Eisessiglösung glatt

[1]) Angeli und Angelico haben ihr Oxim zum Phenylisatogen oxydieren können. Es ist uns leider nicht gelungen, den Oxydationsversuch mit positivem Erfolg zu wiederholen; trotzdem sind die Beobachtungen der beiden Forscher sicher richtig; denn die von ihnen angegebenen Eigenschaften des Oxydationsproduktes stimmen mit denen unseres lichtchemischen Umwandlungsproduktes des o-Nitrostilbenchlorids vollständig überein.

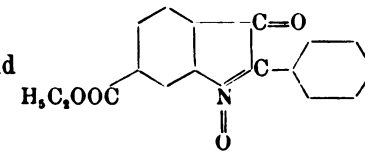
Digitized by Google

in Phenylindoxyle übergeführt, indem das N-Atom des Oximrestes zur Abspaltung kommt.

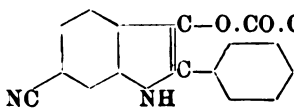
Diese Reduktionsversuche wurden mit den hellfarbigen Oximen der beiden Isatogene



und

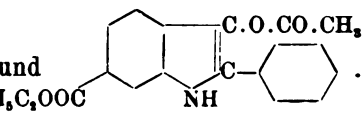


durchgeführt. Wir erhielten bei der Reduktion und nachfolgenden Acetylierung die beiden Acetylindoxyle:



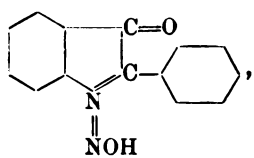
Schmelzp. 190—191°

und

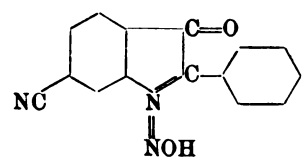


Schmelzp. 187—190°

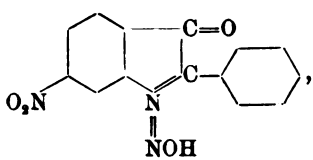
Es kann also kein Zweifel darüber bestehen, daß die gelben Oxime strukturisomer mit den orangefarbenen Oximen sind. Da nun letztere normale C-Oxime darstellen, so müssen wir die gelben Oxime, entsprechend den Formeln



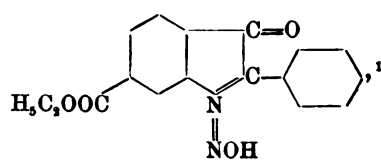
Schmelzp. 167—168°



Schmelzp. 218°



Schmelzp. 180—182°

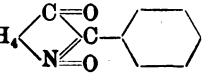
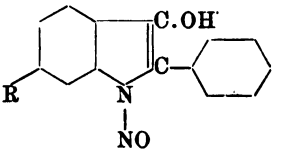
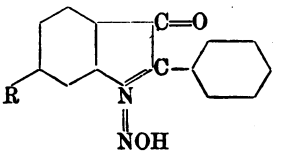
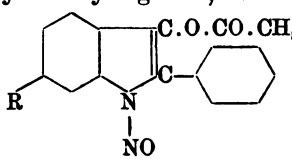


Schmelzp. 191°

als N-Oxime auffassen, indem wir die Phenylisatogen-

[1]) Diese Verbindung ist in der Tabelle auf S. 80 nicht enthalten.

Digitized by Google

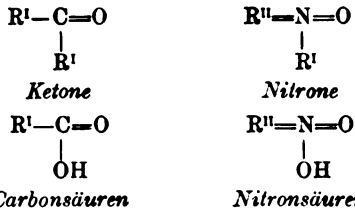
formel  mit *zwei* reaktionsfähigen Gruppen zugrundelegen. Daß für die N-Oxime auch die tautomere Formel  in Betracht gezogen werden muß, ist selbstverständlich. Ich möchte jedoch die Oximformel  vorziehen, weil die acetylierten gelben Oxime bei der Reduktion mit Eisessig und Zinkstaub Phenylindoxyl und nicht etwa Acetylphenylindoxyl geben, so daß für sie die Nitrosaminformel  ausgeschlossen erscheint.

Durch diese Untersuchung der Oximbildung der Phenylisatogene ist die Konstitutionsfrage unserer lichtchemischen Produkte wohl zur Genüge geklärt. Darüber hinaus aber darf sicherlich die Tatsache allgemeineres Interesse beanspruchen, daß die Gruppe $\geqslant N{=}O$ oximbildend ist, daß sie sich also weitgehend der Ketogruppe $>C{=}O$ an die Seite stellt:

$$>C{=}O \rightarrow >C{=}NOH, \qquad \geqslant N{=}O \rightarrow \geqslant N{=}NOH.$$

Berücksichtigen wir nun die nahen verwandtschaftlichen Beziehungen zwischen *Carbonsäuren* und *Nitronsäuren*, so kommen wir zu der folgenden Gegenüberstellung zusammengehöriger C- und N-Verbindungen, welche die Bezeichnung *„Nitrone“* für die Verbindungen des Typus $\begin{matrix} R^{I} \\ R^{II} \end{matrix}\!\!>\!N{=}O$ ohne weiteres begreiflich macht:

Digitized by Google

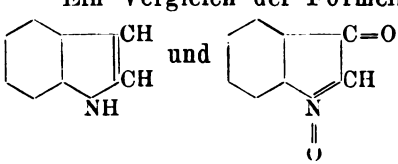


Daß auch die gewöhnlichen Nitrokörper $R.N\lessdot^{O}_{O}$, die sich von den Verbindungen $R^{I}—N\lessdot^{O}_{R^{II}}$ durch Ersatz des Radikals R^{II} durch O^{II} ableiten, oximbildend sind, haben schon seinerzeit Angeli und Angelico[1]) gezeigt; sie erhielten aus Nitrobenzol durch Einwirkung von Hydroxylamin und Natriumalkoholat das Oxim $C_6H_5.\underset{\|}{\underset{O}{N}}=NOH$, tautomer mit $C_6H_5.\underset{|}{\underset{OH}{N}}—NO$ (Nitrosophenylhydroxylamin).

Wie weitgehend die Analogie zwischen Ketonen und Nitronen ist, werden wir im nächsten Kapitel bei der Besprechung der chinoiden Eigenschaften der Isatogene sehen.

c) Die Phenylisatogene als chinoide Substanzen.

Ein Vergleich der Formeln von *Indol* und *Isatogen*,



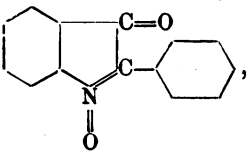
, zeigt uns, daß hier ähnliche konstitutionelle Beziehungen vorliegen, wie zwischen Benzol und Chinon. Es war also bei dem übereinstimmenden Verhalten der Gruppen $>C=O$ und $\geqslant N=O$ zu erwarten, daß die Isatogene chinoiden Charakter haben würden. Diese Vermutung hat sich bestätigt.[2])

[1]) Zentralbl. 1899, II, 371.

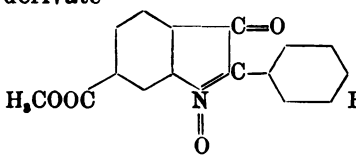
[2]) Siehe auch Angeli und Angelico, a. a. O.

Digitized by Google

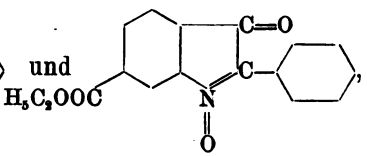
Alle bisher dargestellten Isatogene sind — wie es für chinoide Substanzen zu erwarten ist — mehr oder weniger tieffarbig.[1]) Phenylisatogen selbst,



, ist rotorange gefärbt; eine ähnliche Farbennuance besitzen die orangefarbenen Carboxalkylderivate

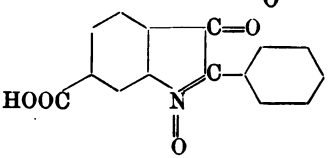


und

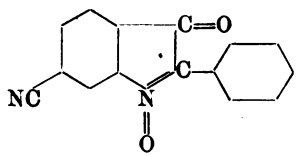


,

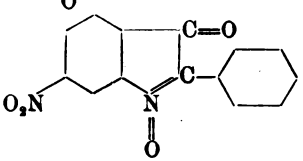
und die Carbonsäure



. Das Nitril



hat eine gelborange, der Nitrokörper

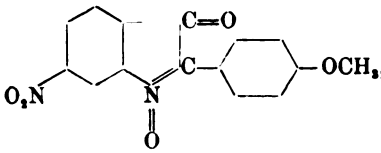
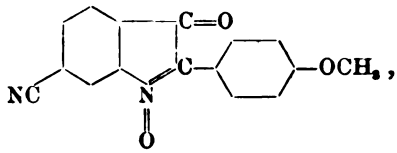
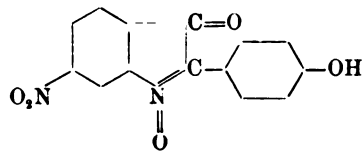


eine tiefrote Farbe.

Führt man in die Phenylreste dieser Phenylisatogene p-ständige Methylgruppen ein, so kommt man zu violettstichig roten Verbindungen. Eine besonders starke Farbenvertiefung aber, die direkt an analoge Erscheinungen aus dem Gebiete der gewöhnlichen chinoiden Substanzen erinnert, bewirken p-ständige Methoxyl- und Hydroxylgruppen. Die drei Verbindungen

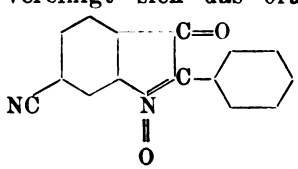
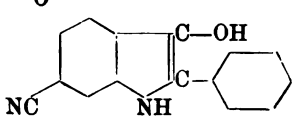
[1]) Daß die Isatogenoxime weniger tieffarbig sind als die Isatogene selbst, stimmt damit überein, daß die Oximbildung ganz allgemein eine Farberhöhung bedingt.

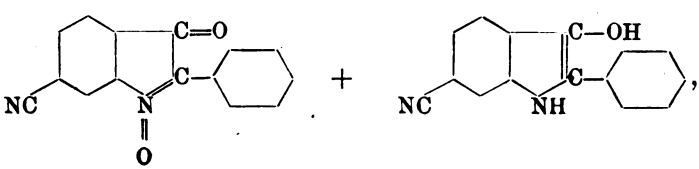
Digitized by Google

sind tief violett gefärbt.

Daß das Acetylderivat des *violetten* Nitrooxyphenylisatogens, von der Formel $NO_2.C_6H_3<\begin{matrix}CO\\NO\end{matrix}>C.C_6H_4.OCOCH_3$, nur *orange* gefärbt ist (Farberhöhung), die Alkalisalze des Oxykörpers aber eine *grüne* Farbe besitzen (starke Farbvertiefung), harmoniert ebenfalls mit der Annahme einer chinoiden Natur der Isatogene.

Am schönsten aber kommt die chinoide Natur der Isatogene darin zum Ausdruck, daß sie typische *Chinhydrone* geben. So vereinigt sich das orangefarbene Cyanphenylisatogen  mit dem farblosen Cyanphenylindoxyl  zu dem in glänzenden schwarzen Nadeln krystallisierenden „Chinhydron“:



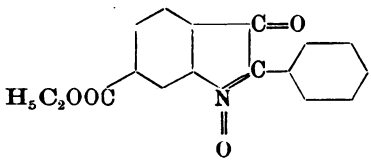
gelborange *farblos*

schwarz

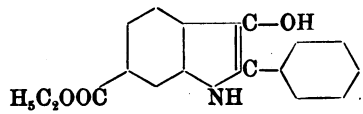
Digitized by Google

welches, wie die gewöhnlichen Chinhydrone, wieder leicht in seine Komponenten zerfällt.

Aus den beiden Carboxäthylverbindungen



und

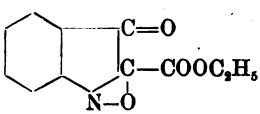


läßt sich ebenfalls eine schwarze, leicht zersetzliche Molekülverbindung darstellen.

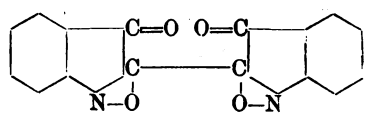
Wir haben also in den Isatogenen typische Chinone vor uns; sie bilden eine neuartige Klasse *metachinoider* Körper, in denen die Gruppe $\geqslant N{=}O$ die Rolle eines Carbonyls spielt.

d) Die Konstitution des Baeyerschen Isatogensäureesters.

Adolf Baeyer[1]) hat in seinen klassischen Arbeiten über Indigblau zwei Isatogene, $C_{11}H_9O_4N$ und $C_{16}H_8O_4N_2$, beschrieben, denen er die Formeln



und



Isatogensäureester
gelb

Diisatogen
rot

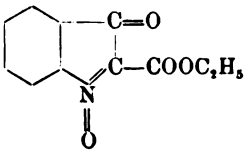
zuerteilt. Er erhielt sie durch Eintragen von o-Nitrophenylpropiolsäureester bzw. o, o′-Dinitrodiphenyldiacetylen in konzentrierte Schwefelsäure und Behandeln der H_2SO_4-Lösungen mit Wasser oder Alkohol.

Es liegt nun nahe, anzunehmen, daß diese beiden Verbindungen ganz analog konstituiert sind wie unsere lichtchemischen Produkte, daß ihnen also die modifizierten Formeln

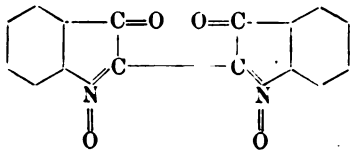
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 2258 (1880); **15**, 780 (1882) usw.

Digitized by Google

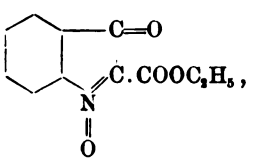


und

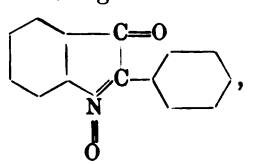


zukommen. Von dieser Annahme ausgehend, haben wir ja unsere Verbindungen von vornherein als „Isatogene" bezeichnet.

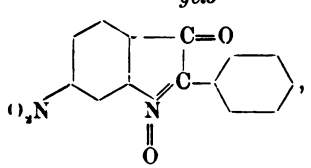
Zugunsten der neuen Formulierung der Baeyerschen Isatogene spricht schon die tiefe Farbe dieser Verbindungen. In den alten Formeln sind als chromophore Gruppen eine bzw. zwei Ketogruppen vorhanden, die nach allem, was wir heute wissen, nur dann auswählende Lichtabsorption im sichtbaren Teil des Spektrums bedingen, wenn sie zu zweien oder mehreren direkt miteinander verbunden oder mit bestimmten anderen chromophoren Gruppen, wie Äthylenlücken usw., gepaart sind. Beides ist hier nicht der Fall. Daß unsere chinoiden Formeln die farbige Natur der Isatogene aufs beste erklären, bedarf keiner weiteren Erörterung; nach ihnen ordnet sich der Isatogensäureester zwanglos in die folgende Reihe verwandter Verbindungen ein:



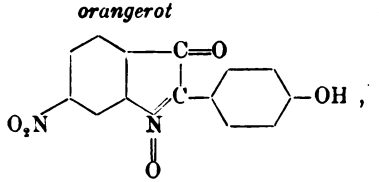
gelb



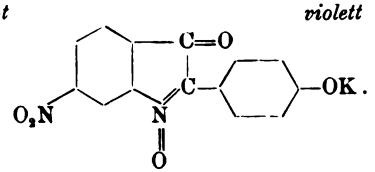
orangerot



rot



violett

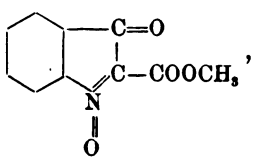


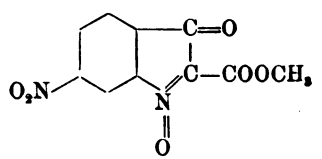
grün

Digitized by Google

Besonders beweisend aber für die Zusammengehörigkeit aller dieser Verbindungen, also auch für die neue Formulierung der Baeyerschen Isatogene, ist die Tatsache, daß sich Isatogensäureester und Phenylisatogene nach ein und demselben charakteristischen Verfahren gewinnen lassen. Die Phenylisatogene entstehen unter anderem (siehe weiter oben) durch Behandeln der o-Nitrotolane mit Pyridin. So isomerisiert sich 2, 4-Dinitrotolan durch Erwärmen oder Stehenlassen seiner Pyridinlösung in relativ kurzer Zeit zum Nitrophenylisatogen. Dem 2, 4-Dinitrotolan schließt sich nun ganz der 2-Nitrophenylpropiolsäureester an. Seine Lösung in Pyridin färbt sich allmählich orangerot und gibt dann schöne gelbe Krystalle vom Schmelzp. 112°, identisch mit dem Baeyerschen Isatogensäureester.

Das neue Verfahren zur Gewinnung der Isatogensäureester wurde dazu benutzt, den Isatogensäuremethylester und den 2-Nitroisatogensäuremethylester,



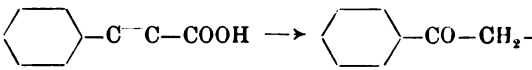


kennen zu lernen. Ersterer bildet orangegelbe kleine Blättchen vom Zersetzungsp. 187°, letzterer goldgelbe, glänzende Blättchen, die bei 181° schmelzen. Einzelheiten über die Darstellung dieser Verbindungen sollen erst weiter unten mitgeteilt werden.

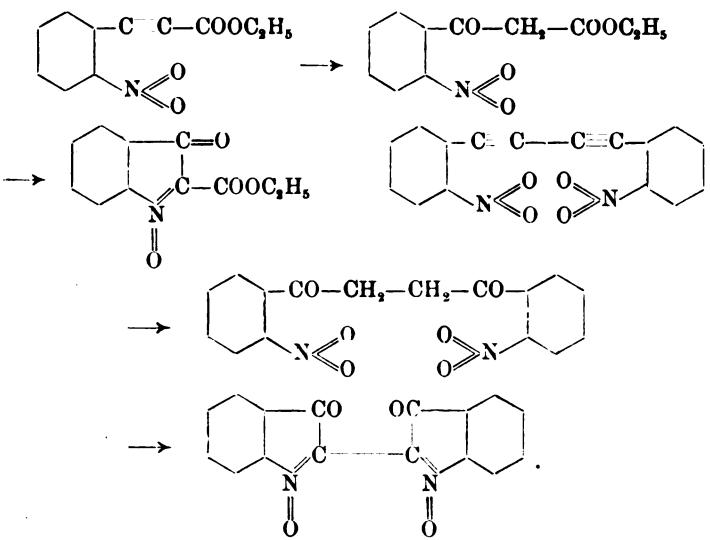
Die eigentümliche Eigenschaft des Pyridins, die Isomerisierung von o-Nitrotolanen und o-Nitrophenylpropiolsäureestern zu Isatogenen zu bewirken, bedarf noch der näheren Untersuchung. Es liegt hier eine spezifisch katalytische Wirkung des Pyridins vor, indem sich Lösungsmittel wie Benzol, Alkohol usw. ganz indifferent verhalten.

Digitized by Google

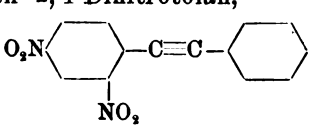
Zum Schluß noch einige Worte über den Verlauf der Baeyerschen Synthese der Isatogene. Unsere neue Schreibweise der alten Isatogene erlaubt uns ihre Entstehung recht einfach zu formulieren. Berücksichtigen wir nämlich, daß Phenylpropiolsäure mit Schwefelsäure und Wasser in Benzoylessigsäure übergeht,



so werden wir annehmen dürfen, daß o-Nitrophenylpropiolsäureester und Dinitrodiphenyldiacetylen bei gleicher Behandlung primär o-Nitrobenzoylessigester und Dinitrodibenzoyläthan geben, welche Verbindungen dann sekundär unter Wasseraustritt die Isatogenverbindungen liefern:

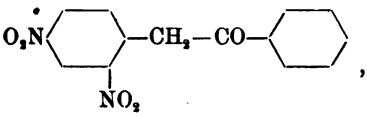


Daß, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, o-Nitrotolane nach dem Schwefelsäureverfahren nicht isomerisiert werden können, ist nun auch verständlich. Indem sich 2, 4-Dinitrotolan,



Digitized by Google

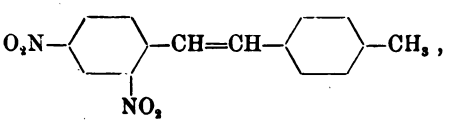
bei der Schwefelsäure- und Wasser-Einwirkung ganz analog verhält wie Phenylpropiolsäure (siehe oben), der Sauerstoff des Wassermoleküls also an das mit dem *weniger* negativen Rest verbundene Acetylenkohlenstoffatom tritt, entsteht 2,4-Dinitrodesoxybenzoin,



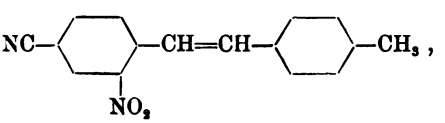
dessen Umwandlung in ein Isatogenderivat natürlich unmöglich ist. Wir haben das Dinitrodesoxybenzoin aus Dinitrotolan mit dem Kondensationsprodukt von 2,4-Dinitrophenylessigsäurechlorid und Benzol identifiziert.[1])

e) Spezielle Angaben über die Phenylisatogene und ihre Vorstufen.

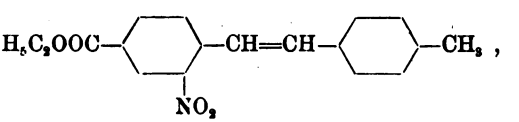
Folgende *Stilbene* wurden neu dargestellt:

1) 

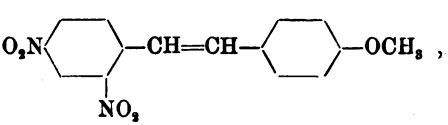
glänzende gelbe Blättchen, Schmelzp. 184°.

2) 

gelbe, flache Nadeln, Schmelzp. 170°.

3) 

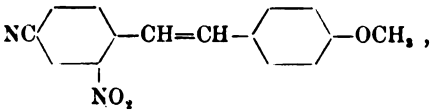
glänzende, gelbe, lange Nadeln, Schmelzp. 99—100°.

4) 

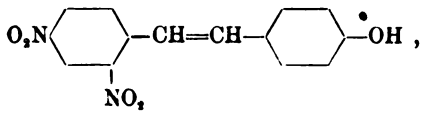
orangerote, derbe Krystalle, Schmelzp. 163°.

[1]) Siehe hierzu noch die Ausführungen auf S. 96.

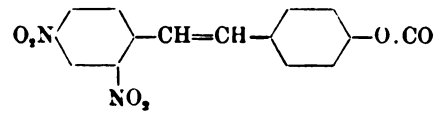
Digitized by Google

5) 

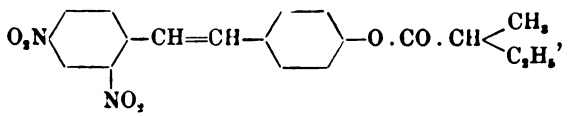
dimorph; orangefarbene prismatische Krystalle und gelbe Blättchen, Schmelzp. 157—158°.

6) 

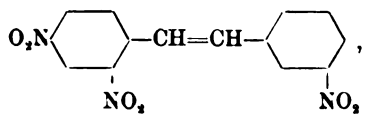
rote und orange Blättchen, Schmelzp. 162—163°.

7) 

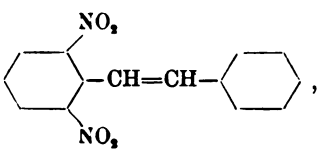
gelbe, glänzende Nadeln, Schmelzp. 148°.

8) 

citronengelbe Nädelchen, Schmelzp. 123°.

9) 

gelbe, glänzende Nädelchen, Schmelzp. 182—183°.

10) 

hellgelbe, glänzende Nädelchen, Schmelzp. 114°.

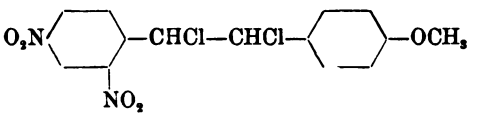
Die meisten dieser Stilbene sind durch Kondensation von o,p- bzw. o,o-disubstituierten Toluolen mit Benzaldehyd und seinen Derivaten zugänglich. Verbindung 3 wurde durch Verestern des Nitrils 2 mit Alkohol und Salzsäure erhalten; Verbindungen 7 und 8 sind Einwirkungsprodukte von Säurechloriden auf den Oxykörper 6.

Cyannitromethoxystilben und Dinitrooxystilben zeigen ausgesprochenen Farbendimorphismus; über diese Erscheinung, welche inzwischen bei einer ganzen Reihe von

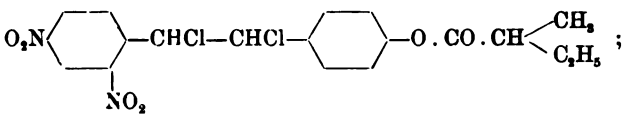
Digitized by Google

Stilbenen aufgefunden worden ist, soll in anderem Zusammenhang berichtet werden. Die typische Wirkung auxochromer Hydroxylgruppen ist auch in der Stilbenreihe zu konstatieren. Während 2, 4-Dinitrostilben nur gelb gefärbt ist, besitzt sein 4'-Oxyderivat eine orange bzw. rote Farbe (die Verbindung ist dimorph). Die Acylderivate dieser Oxyverbindung sind, entsprechend den bekannten Auxochromieregeln, wieder gelb gefärbt.

Die *Chloride der Stilbene* ließen sich meist in gut krystallisierter Form erhalten; jedoch scheiterten alle Krystallisationsversuche bei den beiden Verbindungen

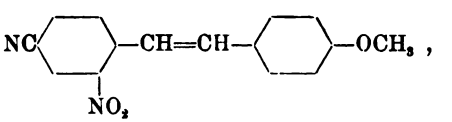


und

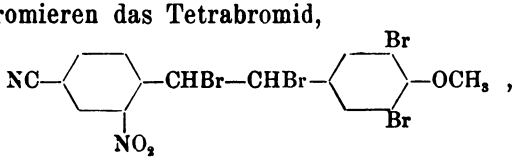


sie bilden dicke, schwach gelb gefärbte Öle.

Besonders vorsichtig muß man beim Chlorieren der methoxylhaltigen Stilbene verfahren; sie geben leicht kernchlorierte Produkte, indem die OCH_3-Gruppen eine lockernde Wirkung auf die benachbarten Wasserstoffatome ausüben. Daß Cyannitromethoxystilben,



beim Bromieren das Tetrabromid,

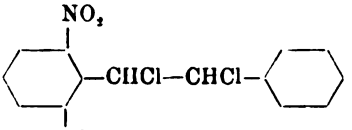


liefert, ist ebenfalls leicht verständlich.

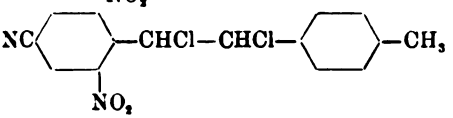
Der Theorie nach sollten die Stilbenchloride, da sie zwei asymmetrische Kohlenstoffatome besitzen, in zwei

Digitized by Google

inaktiven Formen auftreten. Das ist in der Tat der Fall. So konnten wir die Chloride

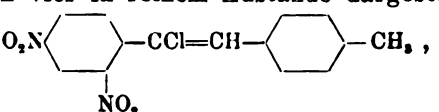


und

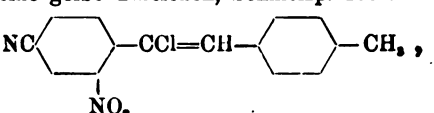


in je zwei Formen isolieren. Im allgemeinen wurde aber auf die Reindarstellung der Stereoisomeren verzichtet.

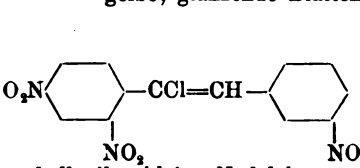
Erwärmt man die Stilbenchloride mit Pyridin oder wäßrig-alkoholischem Kaliumcarbonat, so verlieren sie *ein* Molekül Chlorwasserstoff und gehen in die entsprechenden *Monochlorstilbene* über; von diesen wurden die folgenden vier in reinem Zustande dargestellt:



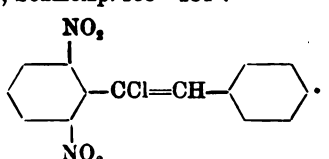
feine gelbe Täfelchen, Schmelzp. 136°.



gelbe, glänzende Blättchen, Schmelzp. 133—134°.

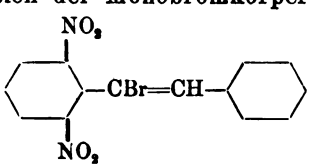


hellgelbe, kleine Nädelchen, Schmelzp. 164°.



hellgelbe Nadeln, Schmelzp. 100—101°.

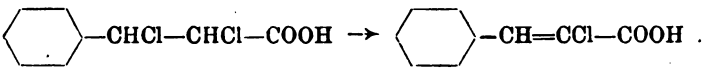
Ihnen schließt sich der Monobromkörper



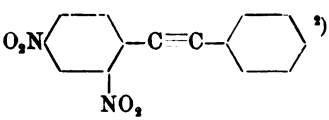
(Schmelzp. 110—111°) an.

Digitized by Google

Bei der Formulierung dieser Monohalogenstilbene haben wir das Halogenatom an dasjenige Kohlenstoffatom gesetzt, welches mit dem durch die Nitrogruppen substituierten, also negativeren Benzolkern verbunden ist; hierzu hat uns die Tatsache veranlaßt, daß die Einwirkung von Pyridin auf Zimtsäuredichlorid nachgewiesenermaßen so verläuft, daß α-Chlorzimtsäure und nicht etwa die isomere β-Säure entsteht:[1])

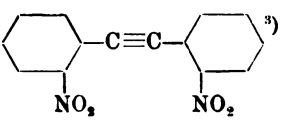


Die Tolane bilden sich aus den entsprechenden Monohalogenstilbenen durch Einwirkung der berechneten Menge heißen alkoholischen Kalis; man kann sie auch direkt aus den Stilbendichloriden darstellen; doch sind die Ausbeuten dann noch schlechter wie bei dem erst erwähnten Verfahren. Zu den bisher schon beschriebenen orthonitrierten Tolanen



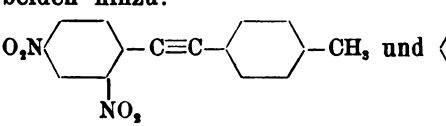
gelbe Nadeln,
Schmelzp. 112°

und



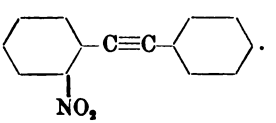
gelbe Nadeln,
Schmelzp. 192—193°

kommen als neue Repräsentanten noch die folgenden beiden hinzu:



gelbe Blättchen,
Schmelzp. 173—174°

und



gelbe Nadeln,
Schmelzp. 50—52°

Die o-Nitrotolane zeichnen sich außer durch ihre Tendenz zur Bildung isomerer Isatogene besonders noch durch ihr charakteristisches Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure aus. Es wurde schon bei anderer

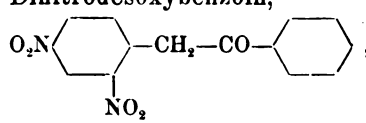
[1]) Siehe P. Pfeiffer, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 3039 (1910).

[2]) Pfeiffer u. Kramer, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 3661 (1913).

[3]) Kliegl u. Haas, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1209 (1911); Pfeiffer, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1828 (1912).

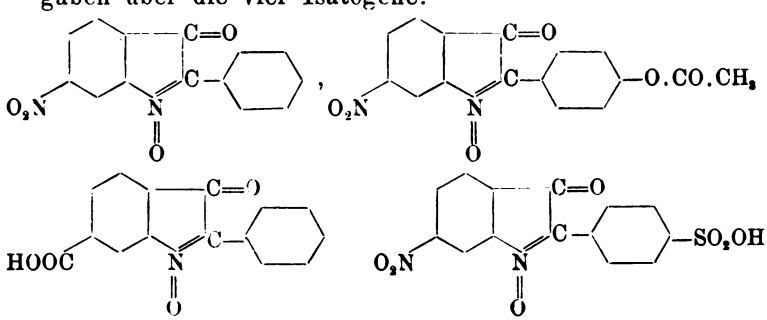
Digitized by Google

Gelegenheit erwähnt, daß 2,4-Dinitrotolan mit konz. Schwefelsäure eine tiefviolette Lösung gibt[1]); ganz gleich verhält sich 2-Nitrotolan; auch seine Lösung in Schwefelsäure ist tiefviolett gefärbt. Das 4'-Methylderivat des 2,4-Dinitrotolans gibt mit konz. Schwefelsäure sogar eine tiefblaue Farbenreaktion, wohl bedingt durch den bathochromen Einfluß der Methylgruppe. Über die Ursache dieser Farbenreaktion, welche, soweit bisher festgestellt werden konnte, auf *Tolane* mit *ortho*-ständiger Nitrogruppe beschränkt ist, also bei o-Nitrostilbenen nicht auftritt, kann noch nichts mit Bestimmtheit ausgesagt werden. Nur so viel ist sicher, daß die farbigen, noch nicht isolierten H_2SO_4-Verbindungen den Übergang der Nitrotolane zu den Nitrodesoxybenzoinen vermitteln. Gibt man nämlich die violette Lösung von 2,4-Dinitrotolan in konz. Schwefelsäure, in viel Wasser, so verschwindet die Farbe bald und es setzt sich in guter Ausbeute 2,4-Dinitrodesoxybenzoin,



ab, eine Verbindung, die ganz indifferent gegen Schwefelsäure ist.

Über Darstellung und Eigenschaften der *Phenylisatogene* ist schon eingehend in den früheren Kapiteln berichtet worden. Hier folgen noch einige spezielle Angaben über die vier Isatogene:

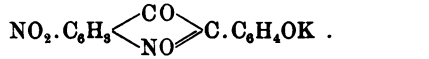


[1]) Pfeiffer u. Kramer, a. a. O.

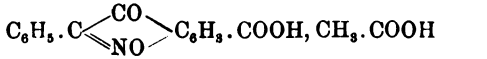
Digitized by Google

Vom *2-Nitrophenylisatogen* sei erwähnt, daß diese Verbindung lichtchemischer Synthese selbst wieder lichtempfindlich ist. Das aus heißer Eisessiglösung ausgeschiedene bordeauxrote Produkt wird im hellen Tageslicht, schneller noch im direkten Sonnenlicht, schön orangefarben; beim Erhitzen und beim Aufbewahren im Dunkeln nimmt es wieder seine ursprüngliche bordeauxrote Farbe an.[1])

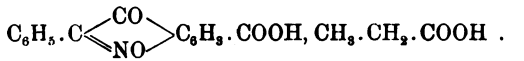
Die *Acetoxyverbindung* zeichnet sich besonders dadurch aus, daß sie spielend leicht verseift wird. Trägt man die rote Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur in eine methylalkoholische Lösung von Kaliumcarbonat ein, so bildet sich fast momentan eine braunstichig grüne Lösung des Kaliumsalzes



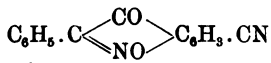
Die *Carbonsäure* besitzt die interessante Eigenschaft, gut krystallisierte Molekülverbindungen mit organischen Säuren zu geben. Dargestellt wurden die beiden Verbindungen:



und



Da sich von dem entsprechenden Nitril



keine derartigen Molekülverbindungen ableiten, so haben wir es hier wohl mit den vor kurzem von mir untersuchten Verbindungen von Säuren untereinander R.COOH, R'.COOH zu tun.[2])

Von Salzen der Carbonsäure wurde nur das Pyridinsalz dargestellt; es bildet glänzende, orangerote Nadeln vom Schmelzp. 150—151°. Die Ester der Phenylisatogen-

---

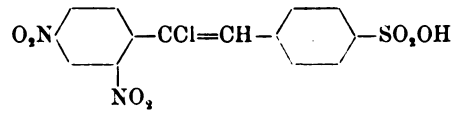
[1]) Wir haben hier also einen schönen Fall von Phototropie.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 47, 1580 (1914).

Digitized by Google

carbonsäure entstehen leicht durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die heißen alkoholischen Lösungen der Säure oder ihres Nitrils. Der Isatogenring ist also sehr beständig gegen Säuren; heißes wäßriges Alkali zersetzt die Isatogene schnell (Auftreten von Benzaldehydgeruch).

Die *Sulfonsäure* ist das Lichtumlagerungsprodukt des sulfurierten Dinitrochlorstilbens:



Die Umwandlung setzt in pyridinhaltiger, wäßriger Lösung sehr schnell ein; schon nach wenigen Stunden ist ein Teil der Isatogensulfonsäure in Form des sauren Pyridinsalzes $2\,NO_2.C_6H_3\langle^{CO}_{NO}\rangle C.C_6H_4.SO_2OH, Py$ auskrystallisiert. Das Färbevermögen der Sulfonsäure auf Seide ist sehr gering.

f) Spezielle Angaben über die Isatogensäureester und ihre Vorstufen.

Als Ausgangsprodukt zur Darstellung des Baeyerschen Isatogensäureesters $C_6H_4\langle^{CO}_{NO}\rangle C.COOC_2H_5$ diente die o-Nitrophenylpropiolsäure. Wir erhielten sie nach der Vorschrift von Baeyer[1]) durch Behandeln der o-Nitrodibromhydrozimtsäure mit wäßrigem Alkali. Über die Veresterung der Säure macht Baeyer keine näheren Angaben; sie gelingt leicht durch Lösen der Säure in 3prozentiger alkoholischer Salzsäure und Stehenlassen der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Leitet man in die alkoholische Lösung der Säure bei Wasserbadtemperatur Chlorwasserstoff ein, so erhält man chlorhaltige Produkte, offenbar durch Addition von HCl an die Acetylenlücke. Der reine Äthylester bildet hellgelbe

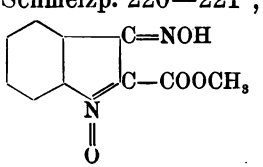
[1]) a. a. O.

Digitized by Google

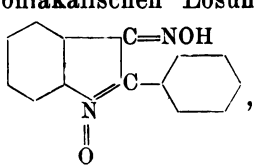
Blättchen vom Schmelzp. 62°; Baeyer gibt für seinen Ester den Schmelzp. 60—61° an.

Die Umwandlung des o-Nitrophenylpropiolsäureesters in den Isatogensäureester wird von Baeyer ebenfalls nur sehr kurz beschrieben. Nähere Einzelheiten über die zweckmäßige Ausführung der Reaktion, wie auch über die Isomerisierung des Nitrophenylpropiolsäureesters mit Pyridin befinden sich im experimentellen Teil unserer Arbeit.

Dem Baeyerschen Äthylester der Isatogensäure schließt sich der bisher noch unbekannte Methylester $C_6H_4\begin{smallmatrix}CO\\NO\end{smallmatrix}>C.COOCH_3$ an (orangegelbe Blättchen vom Schmelzp. 201°). Man erhält ihn durch kurzes Erwärmen der Pyridinlösung des o-Nitrophenylpropiolsäuremethylesters (Schmelzp. 87—88°), der seinerseits in sehr guter Ausbeute beim Behandeln der o-Nitrophenylpropiolsäure mit kalter 3prozentiger methylalkoholischer Chlorwasserstoffsäure entsteht. Das Oxim des Isatogensäuremethylesters bildet gelbe Krystalle vom Schmelzp. 220—221°, denen wahrscheinlich die Formel



zukommt; die Verbindung löst sich nämlich in wäßrigem Ammoniak mit schön oranger Farbe, deren Nuance vollständig mit der einer ammoniakalischen Lösung des C-Oxims des Phenylisatogens,



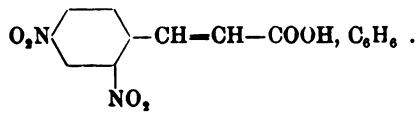
, übereinstimmt; N-Oxime geben mit wäßrigem Ammoniak, wie wir oben gesehen haben, grünstichig gelbe Lösungen.

Zur Darstellung des 2-Nitroisatogensäuremethylesters gingen wir von der zuerst von Friedländer[1]) be-

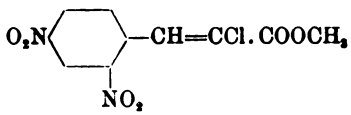
[1]) M. **23**, 537 (1902).

Digitized by Google

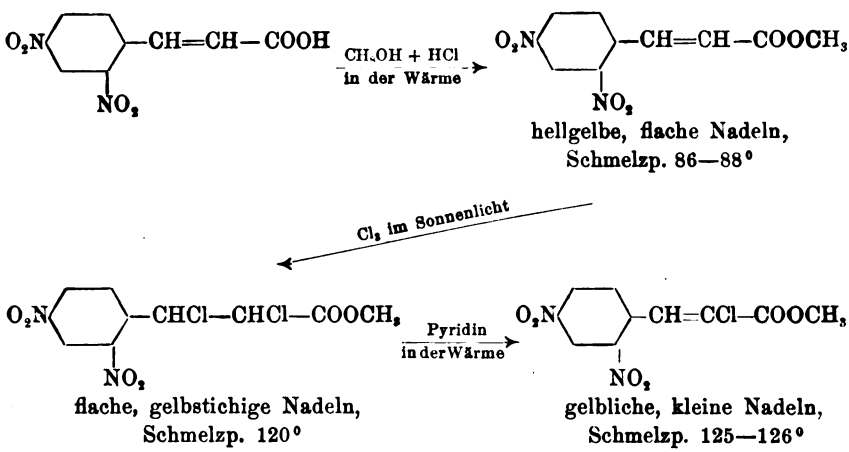
schriebenen o, p-Dinitrozimtsäure aus (gelbe Nädelchen vom Schmelzp. 179°). Sie gibt mit Benzol eine in schönen langen prismatischen Nadeln krystallisierende Molekülverbindung der Formel



Die Dinitrozimtsäure führten wir zunächst in den Dinitrochlorzimtsäuremethylester



über, aus dem wir durch Belichtung den Nitroisatogensäureester zu gewinnen hofften:

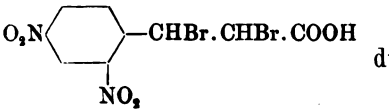


Es ist uns aber auf keine Weise gelungen, das Endprodukt dieser Reaktionsfolge in der gewünschten Weise umzulagern. Dagegen erreichten wir auf folgendem Wege unser Ziel:

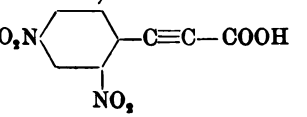
Die Dinitrozimtsäure wurde nach der Vorschrift von Friedländer bromiert; dann wurde das Bromid

THE PENNSYLVANIA STATE COLLEGE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

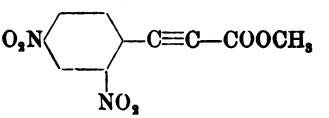
Digitized by Google



durch Einwirkung von wäßrigem Alkali in die von Friedländer[1]) nur kurz erwähnte Dinitrophenylpropiolsäure



übergeführt; sie ist durch eine in hellgelben, blättchenförmigen Nadeln krystallisierende Benzolverbindung von der Formel $C_6H_3(NO_2)_2.C{\equiv}C.COOH, C_6H_6$ charakterisiert; ihr Schmelzpunkt liegt bei 129°. Aus der Lösung dieser Säure in 3prozentiger methylalkoholischer Salzsäure scheiden sich beim Stehen allmählich fast farblose, zentimeterlange, dünne Nadeln des Methylesters



vom Schmelzp. 103,5° aus. Die Umwandlung des Esters in die gesuchte Isatogenverbindung vollzieht sich mit außerordentlich großer Heftigkeit. Versetzt man den Ester ohne Kühlung mit Pyridin, so wird die Reaktionsmasse siedend heiß und zum größten Teil, unter weitgehender Zersetzung, aus dem Gefäß herausgeschleudert. Nur dadurch, daß man den Ester in kleinen Portionen in gut abgekühltes Pyridin einträgt, gelingt es, die Umlagerung einigermaßen glatt zu gestalten. Der reine Nitroisatogensäuremethylester krystallisiert in goldgelben, glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 181°; er entspricht in seinem Verhalten ganz den NO_2-freien Verbindungen der Reihe.

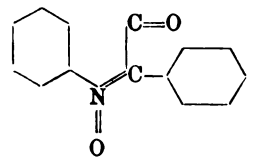
---

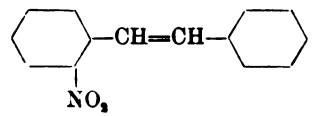
[1]) a. a. O.

Digitized by Google

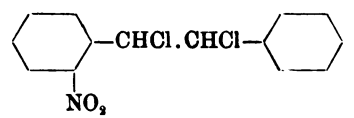
Experimenteller Teil.[1])

A. Phenylisatogen und monosubstituierte Phenylisatogene.

1. **Phenylisatogen,**  .

a) *2-Nitrostilben,*  .

Ausgangsmaterial war 2,4-Dinitrostilben;[2]) es wurde zum 2-Nitro-4-aminostilben reduziert; dann wurde in dem Amin nach Sachs und Hilpert[3]) die Aminogruppe durch Wasserstoff ersetzt. Citronengelbe Nadeln vom Schmelzp. 76°; Ausbeute 1,5 g aus 12 g Dinitrostilben.

b) *2-Nitrostilbenchloride,*  .

Eine siedende Lösung von 5 g 2-Nitrostilben in 30—40 ccm Schwefelkohlenstoff wird mit Chlor gesättigt. Beim Verdunsten der Lösung bleibt eine gelbliche Masse zurück, die aus Alkohol umkrystallisiert wird. Es scheiden sich schwach gelbliche Krystalle vom Schmelzp. 71—117° aus (Ausbeute 4 g), in denen ein Gemenge zweier isomerer Chloride vorliegt. Die Trennung von α- und β-Chlorid gelingt durch mehrfache, fraktionierte Krystallisation des Rohprodukts (Schmelzp. 71—117°) aus Methylalkohol.

Das α-Chlorid schmilzt bei 122°; es bildet kleine, kompakte, schwach gelbstichige, durchsichtige Krystalle;

---

[1]) Der Anteil der einzelnen Mitarbeiter ergibt sich aus ihren Dissertationen.

[2]) Thiele und Escales, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2843 (1901).

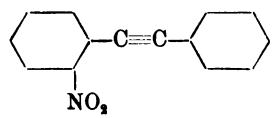
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 899 (1906).

Digitized by Google

das β-Chlorid, Schmelzp. 76—79°, besteht aus dicken, rhomboedrischen, durchsichtigen Krystallen von ebenfalls schwach gelbstichiger Farbe. Beide Formen sind spielend leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Pyridin; auch lösen sie sich gut in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, Benzol und Äther.

α-Chlorid. 0,0468 g gaben 0,0450 AgCl.
β-Chlorid. 0,1033 g „ 0,1003 AgCl.

	Ber. für	Gef.	
	$C_{14}H_{11}O_2NCl_2$	I	II
Cl	23,98	23,79	24,02

c) *2-Nitrotolan,*  .

Man versetzt eine heiße, alkoholische Lösung von 1,2 g 2-Nitrostilbenchlorid (Gemisch von α- und β-Form) mit einer Lösung von 1,7 g NaOH in 15 ccm Alkohol und 15 ccm Wasser, kocht $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbad, gießt in Wasser, säuert mit Salzsäure an und äthert aus. Beim Eindunsten der mit geschmolzenem Natriumsulfat getrockneten ätherischen Schicht hinterbleibt ein Öl, welches bald krystallinisch erstarrt. Aus heißem Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert: Gelbe, prismatische Nadeln oder, beim langsamen Verdunsten der Lösung, tafelförmige Krystalle vom Schmelzp. 50—52°. Leicht löslich in Pyridin, Benzol und Äther, gut löslich in Äthyl- und Methylalkohol. Konz. Schwefelsäure löst mit intensiv violetter Farbe; gibt man die violette Lösung in Eisessig, so verschwindet die Farbe nur allmählich. 2-Nitrostilben zeigt keine Farbenreaktion mit H_2SO_4.

0,1067 g gaben 6,15 ccm Stickgas bei 20° und 732 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_9O_2N$	Gef.
N	6,28	6,31

Die Substanz war chlorfrei.

Digitized by Google

d) *Phenylisatogen* (Formel siehe oben).

Man setzt eine Lösung von 1,3 g 2-Nitrostilbenchlorid (Gemisch von α- und β-Form) in 8 ccm reinem Pyridin in verschlossenem Gefäß dem Sonnenlicht aus. Schon nach wenigen Stunden hat die Flüssigkeit eine orangegelbe Farbe angenommen. Nach einigen Tagen oder Wochen, je nach der Intensität der Bestrahlung, beginnt aus der inzwischen tief orangerot gewordenen Flüssigkeit die Ausscheidung prismatischer, orangeroter Krystalle; sie werden abgesaugt und auf Ton getrocknet; die Mutterlauge wird weiter belichtet und dann der freiwilligen Krystallisation überlassen. Gesamtausbeute an Rohprodukt vom Schmelzp. 181—184° 33 Proz. der theoretischen Menge. — Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol: Prachtvoll leuchtende, tieforangerote Blättchen vom Schmelzp. 186—187°. Leicht löslich in Pyridin, gut löslich in Äther und Benzol, schwerer in Methyl- und Äthylalkohol.

0,1025 g gaben 5,6 ccm Stickgas bei 20° und 733 mm Druck.
0,0811 g „ 4,65 ccm „ „ 18° „ 721 mm „

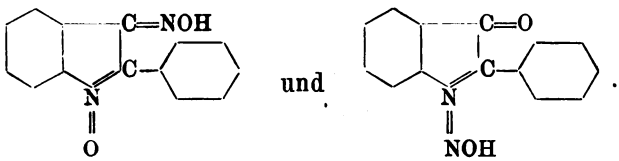
	Ber. für $C_{14}H_9O_2N$	Gef.	
N	6,28	6,00	6,25

Die Substanz war chlorfrei.

Über die Umwandlung des 2-Nitrotolans in Phenylisatogen wurde folgendes beobachtet: Eine Pyridinlösung des Nitrotolans (grünstichig gelb gefärbt) bleibt im Dunkeln tagelang unverändert; stellt man aber eine Probe der Lösung gleich lang ins helle Tageslicht, so färbt sie sich schön orangefarben und gibt schließlich orangerote Krystalle des Phenylisatogens. Erhitzt man eine Pyridinlösung des 2-Nitrotolans auf dem Wasserbade, so nimmt sie allmählich eine orange Farbe an; man muß aber stundenlang erwärmen, um eine intensive Farbenreaktion zu erhalten. Beim 2,4-Dinitrotolan geht die Umlagerung viel schneller wie beim 2-Nitrotolan vor sich.

Digitized by Google

e) Oxime des Phenylisatogens.



Man erhitzt eine alkoholische Aufschlämmung von 0,5 g Phenylisatogen und 1 g salzsaurem Hydroxylamin 6—12 Stunden lang auf dem Wasserbad zum Sieden; es bildet sich eine orangefarbene Lösung, deren Farbe allmählich heller wird. Dann gießt man die Lösung in Wasser, filtriert den graugelben Niederschlag ab und trocknet ihn auf Ton. Ausbeute etwa 0,5 g. Aus der heißen Lösung des Rohprodukts in wäßrigem Eisessig (4 Tle. Eisessig, 1 Tl. Wasser) krystallisieren gelbliche Drusen aus, die bei 161° unter Zersetzung schmelzen; sie bestehen aus einem Gemisch von C-Oxim und N-Oxim.

Beim sorgfältigen Umkrystallisieren des Gemisches aus wenig heißem, unverdünntem Eisessig scheiden sich zunächst orangegelbe Blättchen vom Schmelzp. 231° aus; dann setzen sich hellgelbe, prismatische Krystalle ab (Schmelzp. 167—168°). In ersteren liegt das C-Oxim, in letzteren das N-Oxim des Phenylisatogens vor.

Das reine *C-Oxim* bildet, noch einmal aus Eisessig krystallisiert, schöne, gelborange, glänzende Blättchen, die unter Aufschäumen bei 236° schmelzen; es stimmt in Aussehen, Schmelzpunkt und Verhalten vollständig mit dem von Angeli und Angelico[1]) beschriebenen Einwirkungsprodukt von Amylnitrit und Natriumalkoholat auf N-Oxyphenylindol überein. Eine Mischprobe beider Körper gibt keine Depression; ihre Lösungen in wäßrigem Ammoniak zeigen die gleiche gelborange Farbe.

Die hellgelben, prismatischen Krystalle des reinen *N-Oxims* (krystallisiert aus Eisessig) schmelzen ohne Aufschäumen bei 167—168° zu einer orangefarbenen,

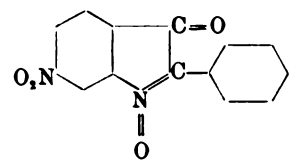
[1]) R. A. L. (5) **15**, II, 761 (1907); Zentralbl. **1907**, I, 732.

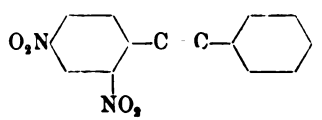
Digitized by Google

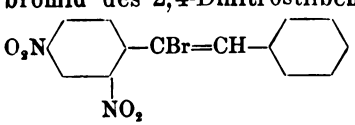
klaren Flüssigkeit. Sie lösen sich in wäßrigem Ammoniak mit grünstichig gelber Farbe; sie sind leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Chloroform und Benzol.

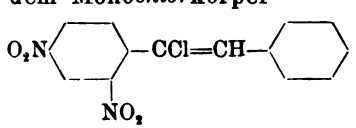
5,660 mg gaben 0,65 ccm Stickgas bei 26° u. 718 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_2N_2$	Gef.
N	11,77	12,38

2. **2-Nitrophenylisatogen,**  .

a) 2,4-Dinitrotolan,  .

Die Darstellung des 2,4-Dinitrotolans aus dem *β*-Dibromid des 2,4-Dinitrostilbens über den Monobromkörper  ist schon von Pfeiffer und Kramer[1]) beschrieben worden. Das 2,4-Dinitrotolan läßt sich auch aus dem Mono*chlor*körper



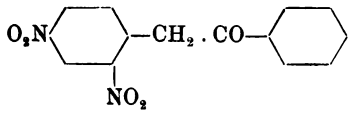
durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit einem geringen Überschuß von alkoholischem Kali erhalten; doch sind die Ausbeuten so bedeutend schlechter wie nach dem bisherigen Verfahren.

Läßt man die tiefviolette Lösung des 2,4-Dinitrotolans in konz. Schwefelsäure etwa 15 Minuten lang stehen und gießt sie dann auf Eis, so erhält man in sehr guter Ausbeute einen graugelben Niederschlag, der beim Umkrystallisieren aus Alkohol fast farblose, etwas grau-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 3661 (1913).

Digitized by Google

stichige Nädelchen gibt, die bei 136° schmelzen. Es liegt hier das Dinitrodesoxybenzoin



vor, mit dem das H_2SO_4-Einwirkungsprodukt im Aussehen, Schmelzpunkt und vor allem in der Farbenreaktion mit alkoholischem Kali (tiefrotviolette Farbe) vollständig übereinstimmt. Eine Mischprobe des H_2SO_4-Einwirkungsproduktes mit dem auf die übliche Art hergestellten 2,4-Dinitrodesoxybenzoin gab keine Schmelzpunktsdepression.

b) *2-Nitrophenylisatogen.* Formel siehe oben.

Einzelheiten über Darstellung und Eigenschaften dieses Isatogenderivats siehe Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1823 (1912).[1])

Hinzugefügt seien noch einige Daten über die Umwandlung des 2,4-Dinitrotolans in das 2-Nitrophenylisatogen. Kocht man die gelbe Lösung des 2,4-Dinitrotolans in Pyridin einige Minuten auf, so wird sie orangerot; beim Verdunsten der Lösung scheiden sich dann die roten Krystalle des Nitrophenylisatogens ab. Läßt man die Pyridinlösung des Dinitrotolans einige Zeit lang im Dunkeln stehen, so wird sie nach und nach orangegelb, dann — nach 3—4 Stunden — schön orangefarben; im hellen Tageslicht geht die Umwandlung mit etwa derselben Geschwindigkeit wie im Dunkeln vor sich. Eine Xylollösung des 2,4-Dinitrotolans bleibt beim Kochen unverändert; Zusatz von einigen Tropfen Pyridin zur siedenden Xyllösung ruft in kurzer Zeit den Farbenumschlag hervor.

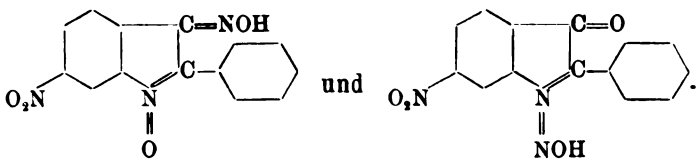
Daß bei der lichtchemischen Synthese des Nitro-

[1]) Ebensogut wie aus 2,4-Dinitro-μ-chlorstilben läßt sich Nitrophenylisatogen auch aus 2,4-Dinitrostilbenchlorid durch Belichten der Pyridinlösung erhalten. Ausbeute aus 5 g Dichlorid und 15 ccm Pyridin 2,2 g = 56 Proz. der Theorie.

Digitized by Google

phenylisatogens aus Dinitrochlorstilben (in Pyridinlösung) in erster Linie die kurzwelligen Strahlen des Sonnenlichts wirksam sind, zeigt sehr schön die Tatsache, daß bei Benutzung einer Quecksilberlampe unsere Reaktion durch die Filterwirkung einer mittelkonzentrierten wäßrigen Lösung von dichloranthracen-2,7-disulfonsaurem Natrium stark verzögert, einer konz. (hellgelb gefärbten) Lösung dieses Reagenses aber fast ganz verhindert wird.

c) Oxime des 2-Nitrophenylisatogens.



Man erwärmt ein Gemisch von 2 g 2-Nitrophenylisatogen und 10 g Hydroxylaminchlorhydrat auf dem Wasserbad am Rückflußkühler mit 150 ccm Alkohol. Nach 3—4 Stunden hat sich eine tieforangerote Lösung gebildet, deren Farbe bei weiterem Erwärmen in Braun umschlägt, indem gleichzeitig ein gelbbrauner Niederschlag entsteht. Nach etwa dreitägiger Versuchsdauer gießt man das Ganze in Wasser, saugt den braungelben Niederschlag ab und behandelt ihn mit wäßrigem Ammoniak.[1]) Ein Teil des Reaktionsproduktes löst sich mit orangeroter Farbe auf; es hinterbleibt ein bräunlich gelbes Pulver, welches gut mit Ammoniak gewaschen wird.

Das Pulver stellt rohes N-Oxim dar; die ammoniakalische Lösung gibt mit Salzsäure einen braungelben Niederschlag, aus dem sich das C-Oxim gewinnen läßt. Die Ausbeute an in NH_3 schwer löslichem Produkt beträgt 1,2—1,5 g, an leicht löslichem Produkt 0,5—0,8 g.

N-Oxim. Krystallisiert man das Rohprodukt mehrfach aus Eisessig um, so erhält man flache, glänzende, gelbe Nadeln, die an der Luft bald zu einem gelben

[1]) Man nimmt zweckmäßig käufliches, wäßriges Ammoniak, das mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt wird.

Digitized by Google

Pulver verwittern; sie sind Essigsäure-haltig. Das verwitterte Produkt schmilzt unter Zersetzung bei 183°. Es löst sich in verdünntem, wäßrigem Ammoniak recht schwer mit grünstichig gelber Farbe; im Licht färbt sich die Lösung unter Zersetzung allmählich braunorange. In wäßriger Soda ist das N-Oxim bei gewöhnlicher Temperatur kaum löslich; in $^n/_{10}$-Kalilauge löst es sich gut mit grünstichig gelber Farbe.

Analyse der Essigsäureverbindung. Sie enthält 2 Moleküle $CH_3.COOH$. 0,5266 g einer neben Essigsäure getrockneten Substanzprobe verloren bei 110° 0,1518 g.

	Ber.	Gef.
$2CH_3.COOH$	29,77	28,82

Analyse der verwitterten Substanz.

I. 0,1007 g gaben 13,4 ccm Stickgas bei 14° und 724 mm Druck.
0,0939 g „ 12,2 „ „ „ 14° „ 724 „ „
0,1018 g „ 0,2219 g CO_2 und 0,0292 g H_2O.
II. 4,164 mg „ 0,551 ccm Stickgas bei 20° und 728 mm Druck.
4,223 mg „ 9,16 mg CO_2 und 1,22 mg H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_9O_4N_3$	Gef. I		Gef. II
C	59,36	59,45		59,16
H	3,20	3,21		3,23
N	14,84	15,08	14,72	14,77

Erwärmt man das N-Oxim (1 g) auf dem Wasserbad am Steigrohr 3 Stunden lang mit Essigsäureanhydrid (5 ccm), so geht es in sein Acetylderivat über. Man krystallisiert das Rohprodukt mehrfach aus heißem Alkohol um. Hellgelbe, feine Nädelchen, die scharf bei 136—137° schmelzen; sie sind sehr leicht löslich in Eisessig, gut löslich in heißem Alkohol.

Analyse des Acetylderivats.

0,1316 g gaben 15,4 ccm Stickgas bei 17° und 725 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	12,93	13,14

C-Oxim. Man krystallisiert den oben erwähnten braungelben HCl-Niederschlag, der das C-Oxim enthält,

Digitized by Google

aus Eisessig um. Es scheiden sich zunächst — in relativ geringer Menge — die orangefarbenen Krystalle des C-Oxims aus, dann setzt sich ein gelbes amorphes Pulver vom Schmelzp. 234° ab, dessen Natur noch nicht aufgeklärt ist.

Das C-Oxim besteht in zwei Formen. Läßt man seine Eisessiglösung langsam verdunsten, so krystallisieren gewöhnlich tief orangerote Blättchen aus; kühlt man die heiße Eisessiglösung schnell ab, so erhält man das C-Oxim in Form orangestichig gelber Blättchen. Eine heiße Lösung der orangeroten Form in Eisessig gibt bei schnellem Abkühlen und Einsäen von orangestichig gelben Krystallsplittern Krystalle der letzteren Form.

Beide Formen schmelzen unter Zersetzung und Aufschäumen bei 250°; sie lösen sich in wäßrigem Ammoniak leicht mit oranger Farbe; mit eben dieser Farbe sind sie auch leicht löslich in wäßriger Soda und $^n/_{10}$-Kalilauge.

4,483 mg gaben 0,608 ccm Stickgas bei 20° und 730 mm Druck.
4,445 mg „ 9,685 mg CO_2 und 1,23 mg H_2O.

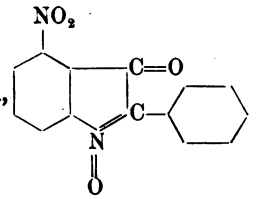
	Ber. für $C_{14}H_9O_4N_3$	Gef.
C	59,36	59,42
H	3,20	3,10
N	14,84	15,18

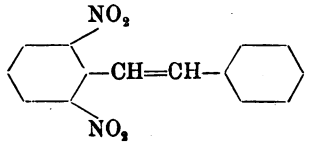
Zur Darstellung des *Acetylderivats* erwärmt man 0,15 g des C-Oxims auf dem Wasserbad 3 Stunden lang mit 1 ccm Essigsäureanhydrid. Es scheiden sich schöne orangerote Krystalle aus, die aus Eisessig umkrystallisiert werden. Ausbeute sehr gut. — Orangerote glänzende Blättchen vom Schmelzp. 226°.

3,806 mg gaben 8,26 mg CO_2 und 1,165 mg H_2O.
5,083 mg „ 0,603 ccm Stickgas bei 24° u. 728 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{11}O_5N_3$	Gef.
C	59,08	59,19
H	3,38	3,43
N	12,93	13,06

Digitized by Google

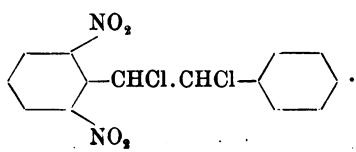
3. 4-Nitrophenylisatogen, 

a) 2,6-Dinitrostilben, 

Man erhitzt ein Gemisch von 2,6-Dinitrotoluol und frisch destilliertem Benzaldehyd (mol. Verh. der Komponenten 1:1) nach Zusatz von einigen Tropfen Piperidin 3—4 Stunden lang am Steigrohr auf 170°. Dann gießt man die dunkelbraune, zähflüssige Masse in eine Schale und verreibt sie nach dem Erkalten mit wenig Alkohol. Der feste Rückstand wird scharf abgesaugt und mehrfach aus Eisessig umkrystallisiert.

Hellgelbe, glänzende Nädelchen vom Schmelzp. 114°. Die Ausbeute ist nicht gut; aus 20 g Dinitrotoluol werden kaum 10 g Kondensationsprodukt erhalten.

Die Analyse des 2,6-Dinitrostilbens siehe bei Pfeiffer und Monath, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1306 (1906); irrtümlicherweise ist dort als Schmelzpunkt dieses Stilbens 86° angegeben.

b) 2,6-Dinitrostilbenchloride, 

α-Chlorid, Schmelzpunkt 204—205°.

Man leitet in eine Aufschlämmung von 10 g Dinitrostilben in 50 ccm Schwefelkohlenstoff trockenes Chlorgas ein. Das Stilben löst sich allmählich auf[1]); dann beginnt die Ausscheidung eines krystallinischen Niederschlags,

[1]) Zum Teil bedingt durch die auftretende Reaktionswärme.

Digitized by Google

der abfiltriert und mehrfach aus Eisessig umkrystallisiert wird.

Gelbstichige, glänzende Täfelchen, die bei 204—205° unter Bläschenentwicklung schmelzen. Sie lösen sich gut in Pyridin, Benzol, heißem Alkohol und heißem Eisessig. Ausbeute etwa 7 g. Die Mutterlauge des krystallinischen Niederschlags enthält ein Gemisch von α- und β-Chlorid.

0,1006 g gaben 7,6 ccm Stickgas bei 17° u. 728 mm Druck.
0,1169 g „ 0,0975 AgCl.

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_4N_2Cl_2$	Gef.
N	8,21	8,34
Cl	20,80	20,62

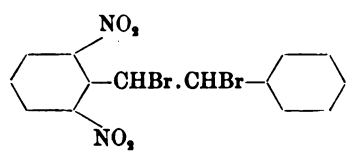
β-Chlorid, Schmelzpunkt 161°.

Man leitet in die Aufschlämmung von 10 g 2,6-Dinitrostilben in 50 ccm Chloroform $1^1/_2$ Stunden lang trocknes Chlorgas ein. Der Stilbenkörper löst sich zunächst auf, dann fällt ein fein krystallinischer, fast farbloser Niederschlag aus. Umkrystallisiert aus Eisessig: schöne, durchsichtige, gut ausgebildete Täfelchen vom Schmelzp. 161°. Ausbeute etwa 8 g. Eine Mischprobe von α- und β-Chlorid schmilzt bei 143—146°. Die Chloroform-Mutterlauge des β-Chlorids gibt auf Zusatz von Ligroin ein Gemisch beider Chloride vom Schmelp. 147 bis 150°, welches nicht weiter untersucht wurde.

0,1032 g gaben 7,8 ccm Stickgas bei 18° u. 730 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_4N_2Cl_2$	Gef.
N	8,21	8,33

c) *2,6-Dinitrostilbenbromid,*



Man läßt eine Lösung von 20 g Dinitrostilben in 60 ccm Chloroform 3 Tage lang mit einem Überschuß von Brom stehen. Beim Verdunsten scheiden sich dann dicke, durchsichtige, weingelbe Tafeln aus, die bei 146 bis 147° schmelzen; krystallisiert man sie aus Alkohol

Digitized by Google

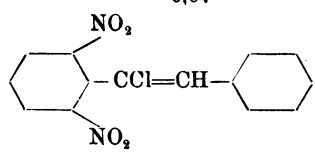
um, so ändern sie ihren Schmelzpunkt nicht. Sie sind leicht löslich in Pyridin und Benzol, gut löslich in heißem Alkohol und heißem Eisessig. — Beim Bromieren des Dinitrostilbens entsteht noch ein zweites Bromid vom Schmelzp. 198° (kugelige Aggregate), allerdings in sehr geringer Menge.

Bromid vom Schmelzp. 146—147°.

0,1375 g gaben 8,4 ccm Stickgas bei 17° u. 720 mm Druck.
0,1114 g „ 0,0973 AgBr.

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_4N_2Br_2$	Gef.
Br	37,21	37,16
N	6,53	6,67

d) 2,6-Dinitro-μ-chlorstilben,

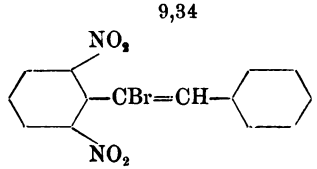


Bei Wasserbadtemperatur wirken Dinitrostilbenchlorid und Pyridin nicht aufeinander ein (Versuchsdauer 4 Stunden). — Zur Darstellung der Monochlorverbindung erhitzt man 5 g Dinitrostilbenchlorid 7 Stunden lang mit 15 g Pyridin auf 150°, gießt die Reaktionsmasse in kaltes Wasser und krystallisiert den Niederschlag mehrfach aus Eisessig oder Alkohol um. — Hellgelbe Nadeln bis Prismen, die bei 100—101° schmelzen. Sie sind gut löslich in Pyridin, Benzol, Alkohol und Eisessig. Eine Mischprobe mit 2,4-Dinitro-μ-chlorstilben vom Schmelzp. 103—104° schmilzt bei 75—80°.

0,1104 g gaben 9,45 ccm Stickgas bei 20° u. 730 mm Druck.
0,1076 g „ 0,0513 AgCl.

	Ber. für $C_{14}H_9O_4N_2Cl$	Gef.
Cl	11,64	11,79
N	9,19	9,34

e) 2,6-Dinitro-μ-bromstilben,



Man erwärmt 10 g Bromid 3 Tage lang auf dem Wasserbad am Steigrohr mit 60 g Pyridin, gießt die

Digitized by Google

braune Reaktionsmasse in Wasser und krystallisiert den Niederschlag aus Eisessig um. Glänzende, gelbe, durchsichtige, rhomboederartige Krystalle vom Schmelzp. 110 bis 111°. Ausbeute etwa 5 g. Gut löslich in Pyridin, Benzol und heißem Eisessig. — Als Nebenprodukt bildet sich bei der Pyridin-Einwirkung etwas bromfreies Dinitrostilben.

0,1015 g gaben 7,6 ccm Stickgas bei 20° u. 729 mm Druck.
0,1148 g „ 0,0615 AgBr.

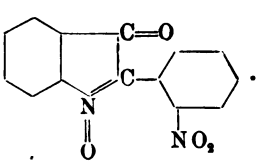
	Ber. für $C_{14}H_9O_4N_2Br$	Gef.
Br	22,91	22,79
N	8,05	8,16

f) *4-Nitrophenylisatogen.* Formel siehe oben.

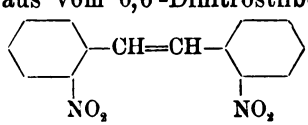
Zur Darstellung des 4-Nitrophenylisatogens wird eine Pyridinlösung des 2,6-Dinitrostilbenchlorids mehrere Wochen hindurch dem Sonnenlicht ausgesetzt. Aus der orangerot gewordenen Lösung scheiden sich beim Verdunsten rote Krystalle ab, die aus heißem Eisessig umkrystallisiert werden. — Große, leuchtend rote, stark glänzende Blättchen vom Schmelzp. 194°. Schwer löslich in Eisessig, Äther, Alkohol und Benzol, gut löslich in Pyridin.

0,0879 g gaben 8,2 ccm Stickgas bei 16° u. 721 mm Druck.

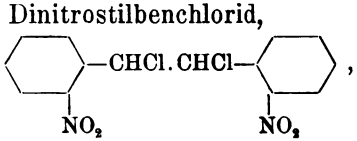
	Ber. für $C_{14}H_8O_4N_2$	Gef.
N	10,44	10,45

4. 2′-Nitrophenylisatogen, 

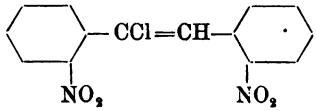
Man geht aus vom o,o′-Dinitrostilben,



chloriert zum Dinitrostilbenchlorid,



Digitized by Google

spaltet aus dem Chlorid Chlorwasserstoff ab und setzt den Monochlorkörper,  , in Pyridinlösung dem Sonnenlicht aus.

Über die Darstellung der einzelnen Zwischenprodukte siehe Kliegl und Haas, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1209 (1911) und Pfeiffer, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1828 (1912). Zur Ergänzung sei folgendes nachgetragen:

Die Chlorierung des Dinitrostilbens wird zweckmäßig so durchgeführt, daß man in eine Aufschlämmung von 1 g Dinitrostilben in 5 ccm Chloroform bis zur Sättigung Chlor einleitet, das Reaktionsgefäß verschließt und über Nacht stehen läßt. Beim Verdunsten der Lösung scheiden sich dann gelbliche Krystalle aus, die mehrfach aus Eisessig umkrystallisiert werden. Gelbstichige Nadeln vom Schmelzp. 152—153°. — In ganz geringer Menge tritt ein zweites Chlorid vom Schmelzp. 203° auf.

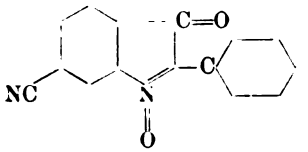
Zur Chlorwasserstoffabspaltung wird eine Lösung von 2 g Dichlorid in 20 ccm Pyridin 3 Tage lang gekocht. Beim Verdunsten der Lösung Abscheidung derber, gelber Krystalle des Monochlorkörpers vom Schmelzp. 123 bis 124°. Ausbeute 1—1½ g. Es ist also nicht notwendig, das Chlorid, gemäß den früheren Angaben, mit Pyridin im Bombenrohr auf 160—170° zu erwärmen.

Analyse des Monochlorderivates.
0,0974 g gaben 0,0452 AgCl.

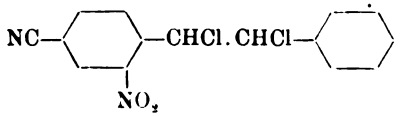
	Ber. für $C_{14}H_9O_4N_2Cl$	Gef.
Cl	11,64	11,48

Die Umwandlung des Dinitro-μ-chlorstilbens in 2'-Nitrophenylisatogen geschieht auf die übliche Weise. Aus Pyridin umkrystallisiert: gelbstichig orangefarbene, chlorfreie, kleine Täfelchen vom Schmelzp. 202—203°. In der Farbennuance gleicht das 2'-Nitrophenylisatogen dem 2-Cyanphenylisatogen; beim Erhitzen vertieft sich die Farbe nach Rotorange. — Eine Analyse wurde nicht ausgeführt.

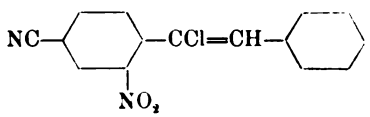
Digitized by Google

5. 2-Cyanphenylisatogen,  .

Über die Darstellung der Vorstufen



und



siehe Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1825, 1826 (1912).

a) 2-Cyanphenylisatogen.

Man stellt eine Lösung von 1 Tl. 4-Cyan-2-nitro-μ-chlorstilben in 7 Tln. Pyridin einige Tage lang ins Sonnenlicht. Die Flüssigkeit färbt sich allmählich tieforange; dann beginnt die Abscheidung orangefarbener Krystalle, die aus siedendem Eisessig umkrystallisiert werden.

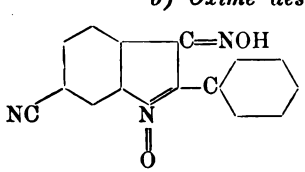
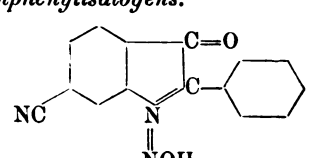
Glänzende, gelborange Blättchen, die bei 227° schmelzen; sie sind gelbstichiger als die Krystalle des Carboxäthyl- und Carboxymethylphenylisatogens. Mit schön oranger Farbe gut löslich in heißem Eisessig, heißem Benzol und heißem Pyridin; Äther löst nur wenig.

Die Substanz erwies sich als chlorfrei.

0,2106 g gaben 0,5584 CO_2 und 0,0632 H_2O.
0,2234 g „ 23,2 ccm Stickgas bei 18° u. 724 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_8O_2N_2$	Gef.
C	72,58	72,31
H	3,26	3,36
N	11,30	11,41

b) Oxime des 2-Cyanphenylisatogens.

 und  .

Digitized by Google

2 g Cyanphenylisatogen werden mit 10 g salzsaurem Hydroxylamin und 150 ccm Alkohol auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erwärmt. Es bildet sich eine orangefarbene Lösung, die sich allmählich rotbraun färbt; gleichzeitig setzt sich ein brauner Niederschlag ab. Nach 3tägiger Reaktionsdauer wird das Ganze in Wasser gegossen; die Fällung wird abfiltriert, auf Ton getrocknet und mit 12prozentigem Ammoniak behandelt. Ein kleiner Teil der Substanz geht mit orangeroter Farbe in Lösung; der Rückstand stellt rohes N-Oxim dar. Aus der HCl-Fällung der ammoniakalischen Lösung läßt sich das C-Oxim des Nitrils isolieren.

N-Oxim. Mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert, bildet das N-Oxim kleine, gelbe, glänzende Blättchen, die bei 212—213° schmelzen. In der Wärme gut löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol; auch löslich in viel Äther. Wäßriges Ammoniak und verdünnte Natronlauge lösen mit grünstichig gelber Farbe.

0,2670 g gaben 39,9 ccm Stickgas bei 17° u. 721 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_9O_2N_3$	Gef.
N	16,11	16,32

Zur *Reduktion* des N-Oxims gibt man zu der siedend heißen Lösung von 0,5 g Oxim in Eisessig nach und nach einen Überschuß von Zinkstaub. Die ursprünglich gelbe Farbe der Lösung geht bald in Braunorange, dann in Hellgelb über. Man filtriert heiß ab und versetzt das klare, heiße Filtrat mit so viel Wasser, daß keine dauernde Trübung entsteht. Beim Erkalten scheiden sich dann schwach gelb gefärbte, durchsichtige, prismatische Nadeln aus, die in verdünnter Eisessiglösung schön blau fluorescieren. Das Acetylderivat des Reduktionsprodukts — erhalten durch Erwärmen des letzteren mit Essigsäureanhydrid — bildet nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig farblose Nadeln vom Schmelzp. 189—190°. Eine Mischprobe mit 2-Cyanphenylindoxylacetat vom Schmelzp. 189° schmolz bei 189—190°. Das Reduktionsprodukt des N-Oxims ist also *2-Cyanphenylindoxyl.*

Digitized by Google

Acetylderivat des N-Oxims.

Man erwärmt 0,2 g N-Oxim 2 Stunden lang auf dem Wasserbad mit 1 ccm Essigsäureanhydrid. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich ein Teil des Reaktionsproduktes krystallinisch aus; das Filtrat gibt auf Zusatz von Wasser eine weitere Ausbeute an Acetylderivat. Beim Umkrystallisieren des Rohprodukts aus heißem Alkohol werden feine, glänzende, schwach rosastichige Nädelchen erhalten, die bei 151—151,5° schmelzen. Ausbeute sehr gut.

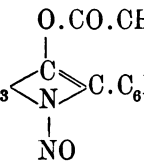
4,348 mg gaben 10,63 mg CO_2 und 1,54 mg H_2O.
4,580 mg „ 11,23 mg CO_2 „ 1,56 mg H_2O.
5,837 mg „ 0,719 ccm Stickgas bei 22,5° u. 734 mm Druck.
4,807 mg „ 0,598 ccm „ „ 23° „ 729 mm „

	Ber. für $C_{17}H_{11}O_3N_3$	Gef.	
C	66,89	66,68	66,87
H	3,61	3,96	3,81
N	13,78	13,74	13,76

Zur Reduktion werden 0,35 g des acetylierten N-Oxims so lange in heißer Eisessiglösung mit überschüssigem Zinkstaub behandelt, bis die Flüssigkeit grünstichig gelb geworden ist; dann wird heiß filtriert und das klare Filtrat mit Wasser gefällt. Es entsteht ein Niederschlag von kleinen, hellgelben Nädelchen, deren verdünnte ätherische Lösung prachtvoll blau fluoresciert; Schmelzpunkt nach vorhergehender Braunfärbung 213—215°. Das Reduktionsprodukt ist also identisch mit 2-Cyanphenylindoxyl; mit Essigsäureanhydrid erwärmt geht es in Acetylcyanphenylindoxyl über; farblose, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 190—191°, deren ätherische Lösung keine nennenswerte Fluorescenz zeigt.

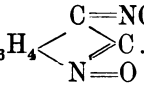
Da Acetylcyanphenylindoxyl unter den bei der Reduktion eingehaltenen Bedingungen nicht entacetyliert wird, so ist hiermit bewiesen, daß dem Acetylderivat des N-Oxims die Formel $NC.C_6H_3\langle^{CO}_{N}\rangle C.C_6H_5$ und $\|$ $N.O.CO.CH_3$

Digitized by Google



nicht etwa $NC.C_6H_3<\begin{matrix}C\\N\end{matrix}>C.C_6H_5$ zukommt.

C-Oxim. Das rohe C-Oxim (Darstellung siehe weiter oben) wird zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Gelborange, kleine, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 246°, die sich in wäßrigem Ammoniak und in Natronlauge leicht mit oranger Farbe lösen. Gut löslich in heißem Alkohol, viel schwerer löslich in heißem Benzol. Die Farbe dieses C-Oxims stimmt vollständig mit der des

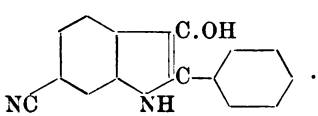


cyanfreien Oxims, $C_6H_4<\begin{matrix}C=NOH\\N=O\end{matrix}>C.C_6H_5$, überein.

4,772 mg gaben 11,85 mg CO_2 und 1,56 mg H_2O.
5,107 mg „ 0,727 ccm Stickgas bei 22° u. 734 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_9O_2N_3$	Gef.
C	68,44	67,72
H	3,45	3,66
N	15,98	15,91

c) 2-Cyanphenylindoxyl,



Man gibt zu einer heißen Lösung von 1 Tl. Cyanphenylisatogen in 50 Tln. Eisessig nach und nach einen Überschuß an Zinkstaub. Sobald sich die Flüssigkeit grünlichgelb gefärbt hat, filtriert man heiß ab und verdünnt das Filtrat mit Wasser. Es scheidet sich in guter Ausbeute ein krystallinischer, gelblicher bis silbergrauer Niederschlag aus, der bei Luftabschluß aus heißem, wäßrigem Eisessig umkrystallisiert wird. Silbergraue, glänzende Nadeln, deren Lösungen in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig prachtvoll blau fluorescieren; läßt man die Lösungen an der Luft stehen, so verschwindet die Fluorescenz allmählich. In Kalilauge löslich mit schön gelber Farbe; beim Stehen entfärbt

Digitized by Google

sich die Lösung. Essigester löst spielend, Chloroform sehr schwer; aus der Essigesterlösung fällt auf Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff der Indoxylkörper in Nädelchen aus. Beim Erhitzen färbt sich die Substanz zunächst braun, sintert dann zusammen und schmilzt bei etwa 215° zu einer rotbraunen Flüssigkeit. Sie enthält 1 Mol. Wasser, welches bei 90—100° unter Braunfärbung abgegeben wird.

Lufttrockne Substanz (Monohydrat).
0,2394 g verloren bei 90—100° 0,0172 H_2O.
0,1875 g gaben 0,4863 CO_2 und 0,0832 H_2O.
0,1630 g „ 0,4249 CO_2 „ 0,0676 H_2O.
0,2300 g „ 22,9 ccm Stickgas bei 18,5° u. 710,5 mm Druck.

	Ber.	Gef.	
C	71,43	70,73	71,09
H	4,76	4,97	4,64
N	11,11	10,64	
H_2O	7,14	7,30	

Wasserfreie Substanz.
0,1794 g gaben 0,5011 CO_2 und 0,0686 H_2O.
0,2134 g „ 22,5 ccm Stickgas bei 14° und 715 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{10}ON_2$	Gef.
C	76,92	76,18
H	4,31	4,28
N	11,97	11,60

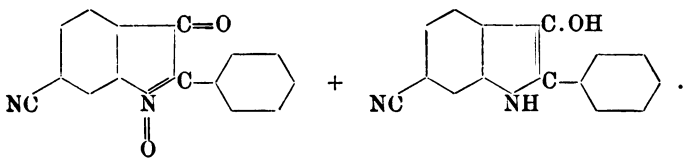
Zur Acetylierung erwärmt man eine Lösung von 4 g Indoxyl in 50 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang auf dem Wasserbad am Rückflußkühler, gießt in Wasser und erhitzt, bis die anfangs abgeschiedenen Öltropfen wieder in Lösung gegangen sind. Beim Erkalten krystallisiert das *Acetylderivat* in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 188° aus. Nach dem Umkrystallisieren aus wenig warmem Eisessig bildet der Körper glänzende, weiße Nädelchen vom Schmelzp. 190—191°. Löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in wäßrigem Kali; die Lösungen zeigen nur äußerst schwache Fluorescenz.

0,2296 g gaben 0,6240 CO_2 und 0,0901 H_2O.
0,1635 g „ 0,4737 CO_2 „ 0,0670 H_2O.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{17}H_{12}O_2N_2$	Gef.	
C	73,91	74,12	74,01
H	4,35	4,39	4,59

d) Chinhydron aus 2-Cyanphenylisatogen und 2-Cyanphenylindoxyl,



Man läßt eine in der Wärme hergestellte Lösung von 3 g Cyanphenylindoxyl mit 0,7 g Cyanphenylisatogen in 40—50 ccm Eisessig langsam erkalten. Schon nach wenigen Minuten beginnt die Ausscheidung schwarzer, glänzender Nadeln, die abfiltriert, mit etwas Eisessig gewaschen und auf Ton neben Natronkalk getrocknet werden. Ausbeute gut. Nimmt man die Komponenten im Gewichtsverhältnis 1:1 oder 2:1, so krystallisiert in der Hauptsache unverändertes, orangefarbenes Cyanphenylisatogen aus.

Das Chinhydron gibt bei 185—186°, unter Entwicklung von Bläschen, eine tiefrote Schmelze. Mit Benzol entsteht eine braungelbe Lösung; der Bodenkörper behält seine schwarze Farbe stundenlang unverändert bei. Äther zersetzt sofort; es scheidet sich orangefarbenes Cyanphenylisatogen aus (Schmelzp. nach einmaliger Krystallisation aus Eisessig 227°), gleichzeitig bildet sich eine gelbe, stark fluorescierende Lösung. Letztere enthält Cyanphenylindoxyl; dampft man sie schnell auf dem Wasserbad ein, so hinterbleibt ein grauer, in Äther prachtvoll blau fluorescierender Rückstand, der beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Umkrystallisieren des Rohprodukts aus Eisessig Cyanphenylindoxylacetat vom Schmelzp. 185—186° liefert.

a) 0,1870 g zeigten bei 100—110° keine Gewichtsabnahme.

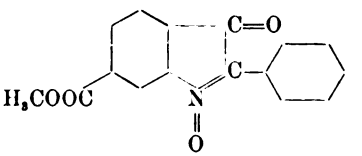
b) 0,1200 g wurden bei gewöhnlicher Temperatur mit 33 ccm gew. Äther (inkl. Waschäther) behandelt. Beim Filtrieren hinter-

Digitized by Google

blieb ein orangefarbener Rückstand von 0,0586 g. Da sich in der angewandten Äthermenge bei gew. Temperatur etwa 0,0050 g Cyanphenylisatogen lösen, so enthält die angewandte Substanz 0,0636 g Cyanphenylisatogen und 0,0564 g Cyanphenylindoxyl. Mol. Verh. der Komponenten (Indoxyl zu Isatogen) 1 : 1,06.

c) 0,1853 g gaben 0,0833 g Cyanphenylisatogen; angewandte Äthermenge 87 ccm. Die Substanz enthielt also 0,0965 g Cyanphenylisatogen und 0,0888 g Cyanphenylindoxyl. Mol. Verh. der Komponenten (Indoxyl zu Isatogen) 1 : 1,02.

6. 2-Carboxymethylphenylisatogen,



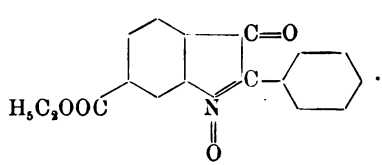
Man leitet in eine Lösung von 1,5 g Phenylisatogen-2-carbonsäure in 150 ccm Methylalkohol unter Erwärmen auf dem Wasserbad bis zur Sättigung Chlorwasserstoff ein. Beim Erkalten krystallisiert ein Teil des Esters aus; der Rest wird aus der Mutterlauge durch Fällen mit Wasser erhalten.

Aus Methylalkohol umkrystallisiert: Leuchtend orangefarbene, blättchenförmige Nadeln, die bei 132 bis 133° schmelzen. Eine Mischprobe mit dem entsprechenden Äthylester (Schmelzp. 138—139°) zeigte den Schmelzp. 113°. Leicht löslich, mit leuchtend oranger Farbe, in Benzol und Eisessig, gut löslich in Äther.

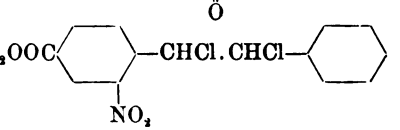
0,1275 g gaben 0,3184 CO_2 und 0,0535 H_2O.
0,1591 g „ 7,6 ccm Stickgas bei 21° und 726 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{11}O_4N$	Gef.
C	68,33	68,11
H	3,95	4,69
N	5,00	5,16

7. 2-Carboxäthylphenylisatogen,

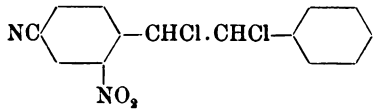


a) 4-Carboxäthyl-2-nitrostilbenchlorid,



Digitized by Google

Entsteht durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die heiße alkoholische Lösung des Nitrils



Darstellung dieses Nitrils siehe Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1825 (1912).

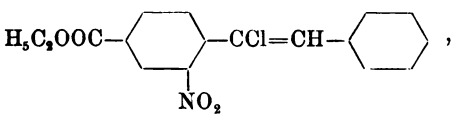
Mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert: kleine, weiße Kryställchen vom Schmelzp. 88,5°, die einige Grade vorher weich werden.

0,1671 g gaben 5,9 ccm Stickgas bei 21° und 729,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{15}O_4NCl_2$	Gef.
N	3,81	4,21

b) 2-Carboxäthylphenylisatogen (Formel siehe oben).

1. Über die Darstellung des Isatogens durch Belichten der Pyridinlösung des 4-Carboxäthyl-2-nitro-μ-chlorstilbens,



siehe Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1827 (1912).

2. Man setzt eine Pyridinlösung des Carboxäthylnitrostilbenchlorids dem Sonnenlicht aus. Reinigung des Rohprodukts wie bei 1.

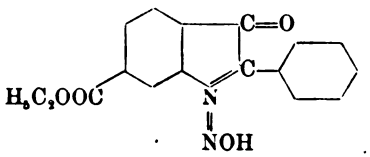
3. Man leitet in die Lösung von 0,5 g Phenylisatogen-2-carbonsäure in 130 ccm abs. Alkohol bei Wasserbadtemperatur bis zur Sättigung Chlorwasserstoff ein. Aus Alkohol umkrystallisiert: Leuchtend orangefarbene Nadeln vom Schmelzp. 138—139°.

4. Man schlämmt 0,5 g 2-Cyanphenylisatogen in 400 ccm Alkohol auf und leitet bei Wasserbadtemperatur trocknen Chlorwasserstoff ein. Sobald das Nitril mit orangeroter Farbe in Lösung gegangen ist, läßt man das Reaktionsgemisch erkalten und gießt es nach etwa 12 Stunden in viel Wasser. Der Niederschlag wird ab-

Digitized by Google

gesaugt und aus wenig Pyridin umkrystallisiert. Orangefarbene Nadeln vom Schmelzp. 138°; Ausbeute sehr gut.

c) N-Oxim des 2-Carboxäthylphenylisatogens,



Man erhitzt 1 g 2-Carboxäthylphenylisatogen, 5 g salzsaures Hydroxylamin und 75 ccm Alkohol 3 Tage lang auf dem Wasserbad am Rückflußkühler, gießt die gelbe Lösung (sie war ursprünglich orangefarben) in Wasser, filtriert, und trocknet den Rückstand auf Ton. Das rohe Oxim behandelt man etwa 10 Minuten lang auf dem Wasserbad mit 20 ccm 12prozentigem Ammoniak, filtriert und krystallisiert das Ungelöste aus Eisessig oder Alkohol um. Es scheiden sich fast farblose, feine Nadeln ab, die bei 191°, unter Bläschenentwicklung, zu einer roten Flüssigkeit schmelzen. Die Ausbeute am N-Oxim beträgt 0,8 g.

Das ammoniakalische, braunorange gefärbte Filtrat gibt auf Zusatz von HCl oder Eisessig einen braun gefärbten Niederschlag, aus dem sich mit heißem Alkohol in geringer Menge gelborangefarbene, glitzernde Blättchen vom Schmelzp. 238° isolieren lassen; hier liegt wahrscheinlich das C-Oxim des Esters vor.

Das N-Oxim löst sich in wäßrigem Ammoniak ziemlich schwer mit grünstichig gelber Farbe. Mit der gleichen Farbe wird das Oxim von Natronlauge, namentlich bei schwachem Erwärmen, aufgenommen. Gibt man zu seiner fast farblosen alkoholischen Lösung etwas Ammoniak oder Natronlauge, so tritt sofort starke Farbvertiefung nach tief grünstichig Gelb auf. Gut löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwerer in Äther.

0,1739 g gaben 14,55 ccm Stickgas bei 17,5° u. 723 mm Druck.
0,1867 g „ 16,0 „ „ „ 24° „ 728 „ „

	Ber. für $C_{17}H_{14}O_4N_2$	Gef.	
N	9,03	9,16	9,15

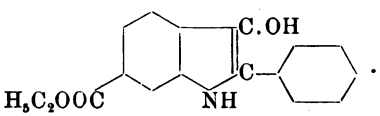
Digitized by Google

Zur *Acetylierung* erwärmt man 0,8 g Oxim auf dem Wasserbad 4 Stunden lang mit 3,5 g Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat, gießt die hellgelbe Lösung in Wasser, erhitzt schwach zur Zerstörung des überschüssigen Essigsäureanhydrids und filtriert nach dem Erkalten den krystallinischen, weißen Niederschlag ab. Aus Alkohol umkrystallisiert: Feine, weiße Nadeln vom Schmelzp. 134°. Ausbeute 0,6 g. Unlöslich in kalter, verdünnter Natronlauge.

0,0922 g gaben 6,4 ccm Stickgas bei 16° und 724 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{16}O_5N_2$	Gef.
N	7,96	7,81

d) 2-Carboxäthyl-phenylindoxyl,



Probe a) Man gibt zu der siedend heißen Lösung des 2-Carboxäthylphenylisatogenoxims in Alkohol einen Überschuß von Zinkstaub und dann portionenweise Salzsäure. Es tritt heftige Reaktion ein. Nach etwa 5 bis 10 Minuten gießt man die grünstichig gelbe Lösung vom Zinkstaub ab, verdünnt sie mit Wasser und trocknet den flockigen weißen Niederschlag auf Ton. Er löst sich in Äther mit prachtvoll blauer Fluorescenz. Aus heißem, wäßrigem Eisessig umkrystallisiert, bildet er glänzende, gelbliche, kleine Blättchen vom Schmelzpunkt 183—188° (unter Zersetzung). Ausbeute gut.

Zur näheren Charakterisierung wurde das Indoxyl auf die übliche Art mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Das *Acetylderivat* krystallisiert aus verd. Eisessig in farblosen, glänzenden Nädelchen bis Blättchen vom Schmelzp. 187—190°.

Probe b) Man versetzt die siedend heiße, fast farblose Lösung des Oxims in Eisessig so lange mit Zinkstaub, bis die Farbe über Orange in grünstichig Gelb übergegangen ist. Dann filtriert man ab, gießt das Filtrat in Wasser, saugt den weißen, flockigen Nieder-

Digitized by Google

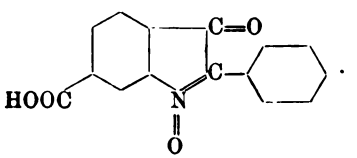
schlag ab und trocknet ihn auf Ton. Seine ätherische Lösung zeigt prachtvolle, blaue Fluorescenz. Ausbeute gut. Das Acetylderivat dieses Indoxyls schmilzt wiederum bei 187—190°; glänzende, farblose Nädelchen bis Blättchen. Eine Mischprobe des nach a) und b) dargestellten Acetylderivats gab keine Depression.

Analyse des nach b) dargestellten Acetylindoxyls.

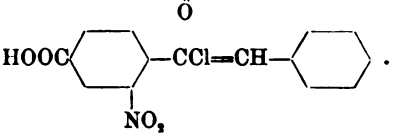
4,165 mg gaben 10,775 mg CO_2 und 1,975 mg H_2O.
7,173 mg „ 0,295 ccm Stickgas bei 24° u. 721 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{17}O_4N$	Gef.
C	70,59	70,55
H	5,26	5,31
N	4,34	4,48

8. Phenylisatogen-2-carbonsäure,



a) 2-Nitro-μ-chlor-stilben-4-carbonsäure,



Über die Darstellung der Säure durch saure Verseifung ihres Äthylesters siehe Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1827 (1912). Sehr bequem erhält man die Säure durch Verseifung des Esters mit wäßrig-alkoholischer Soda; die Ausbeute ist fast quantitativ. Aus verd. Eisessig oder verd. Alkohol umkrystallisiert: Weingelbe, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 188—189°.

b) Phenylisatogen-2-carbonsäure (Formel siehe oben). Man setzt eine Lösung von 1 Tl. 2-Nitro-μ-chlorstilben-4-carbonsäure in 3 Tln. Pyridin dem direkten Sonnenlicht aus. Die Lösung färbt sich allmählich orange; dann scheidet sich das Pyridinsalz der Phenylisatogencarbonsäure ab. Ausbeute 0,3 g aus 0,5 g Ausgangsmaterial.

Mehrfach aus Pyridin umkrystallisiert, bildet das *Pyridinsalz* glänzende rotorange Nadeln vom Schmelzpunkt 150—151°. Beim Erhitzen auf 80—100° verliert

Digitized by Google

das Pyridinsalz seinen gesamten Pyridingehalt und geht in die freie Säure über. Nach der Analyse enthält das Salz auf 1 Mol. Säure 1 Mol. Pyridin.

0,1178 g gaben bei 80—100° 0,0270 Pyridin ab.

	Ber.	Gef.
Pyridin	22,84	22,92

Die durch Erhitzen des Pyridinsalzes gewonnene freie Säure bildet ein orangefarbenes Pulver vom Schmelzp. 231—233°. Sie ist gut löslich in Benzol, Eisessig, Äther, Aceton und Alkohol. In wäßrigem Ammoniak löst sie sich beim Erwärmen mit tiefgelber Farbe; kaltes Ammoniak nimmt nur wenig auf. Mit Essigsäure und Propionsäure entstehen Molekülverbindungen, die an der Luft verwittern.

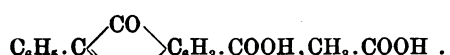
Analyse der freien Säure, erhalten aus der Verb. mit Essigsäure.

0,1436 g gaben 0,3541 CO_2 und 0,0488 H_2O.

0,2254 g „ 11,4 ccm Stickgas bei 20° u. 726 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_9O_4N$	Gef.
C	67,42	67,25
H	3,40	3,80
N	5,26	5,49

c) Essigsäureverbindung,

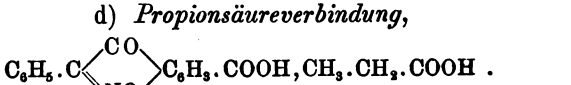


Aus der heißen Essigsäurelösung der Phenylisatogencarbonsäure scheiden sich beim Erkalten schöne, orangerote, leuchtende, durchsichtige, prismatische Krystalle aus, die an der Luft zu einem orangefarbenen Pulver verwittern. Das Pulver der Essigsäureverbindung hat eine rotstichigere Nuance als das Pulver der freien Phenylisatogencarbonsäure.

0,1221 g verloren beim vorsichtigen Erhitzen 0,0225 am Gewicht.

	Ber.	Gef.
$CH_3.COOH$	18,35	18,43

d) *Propionsäureverbindung,*



Man läßt die heiße, orangefarbene Lösung der Phenylisatogencarbonsäure in Propionsäure langsam erkalten.

Digitized by Google

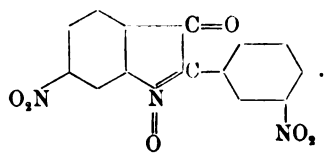
Es scheidet sich zunächst ein orangegelbes Krystallpulver aus, welches sich allmählich in schöne, leuchtend orangerote, durchsichtige Nadeln verwandelt. Die Krystalle sind einige Stunden lang an der Luft beständig; dann verwittern sie.

0,1144 g verloren bei 100—110° 0,0244 an Gewicht.

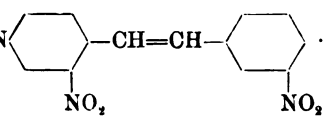
	Ber.	Gef.
Propionsäure	21,70	21,33

B. Disubstituierte Phenylisatogene.

1. 2, 3'-Dinitrophenylisatogen,



a) 2,4,3'-Trinitrostilben,

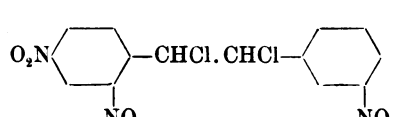


Man erwärmt ein Gemisch von 27 g 2,4-Dinitrotoluol und 26 g m-Nitrobenzaldehyd nach Zusatz von 30 Tropfen Piperidin allmählich auf 185°, überläßt die Reaktion bei dieser Temperatur etwa 2 Stunden lang sich selbst und kühlt dann ab. Es entsteht eine harte, gelbbraune Masse, die mit Alkohol angerührt, abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wird. Der Rückstand wird mehrfach aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle, dann aus Pyridin umkrystallisiert. Ausbeute sehr gut. — Gelbe, glänzende Nädelchen vom Schmelzp. 182—183°.

0,1405 g gaben 17,15 ccm Stickgas bei 21° und 728 mm Druck
0,1021 g „ 12,28 ccm „ „ 20° „ 724 mm „

	Ber. für $C_{14}H_9O_6N_3$	Gef.	
N	13,33	13,57	13,36

b) 2,4,3'-Trinitrostilbenchlorid,



Man leitet in die Aufschlämmung des Trinitrostilbens in Chloroform mehrere Stunden lang Chlor ein; nach

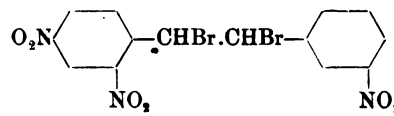
Digitized by Google

längerem Stehen der mit Chlor gesättigten Flüssigkeit in einem mit Kapillarspitze versehenen Kölbchen ist die ganze Substanz in Lösung gegangen. Man läßt das Lösungsmittel verdunsten und krystallisiert den Rückstand aus Eisessig um. — Durchsichtige, meist prismatische Krystalle von schwach gelber Farbe, die beim Verreiben ein weißes Pulver geben. Der Schmelzpunkt liegt bei 168°. Löslich in Eisessig, Benzol und Chloroform.

Probe 1. 0,1023 g gaben 0,0734 AgCl.
Probe 2. 0,1253 g „ 0,0923 AgCl.

	Ber. für $C_{14}H_9O_6N_3Cl_2$	Gef.	
Cl	18,39	17,75	18,22

c) 2,4,3'-Trinitro-stilbenbromid,

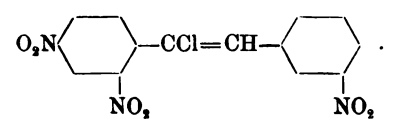


Fein verteiltes 2,4,3'-Trinitrostilben wird etwa 14 Tage lang im geschlossenen Raum Bromdämpfen ausgesetzt. Es bildet sich ein braunes Pulver, welches aus Eisessig umkrystallisiert wird. Kompakte, durchsichtige, hellgelbe Krystalle vom Schmelzp. 190—191°, die beim Verreiben ein fast weißes Pulver geben.

0,1552 g gaben 0,1231 AgBr.

	Ber. für $C_{14}H_9O_6N_3Br_2$	Gef.
Br	33,68	33,75

d) 2,4,3'-Trinitro-μ-chlorstilben,



Eine Lösung des Dichlorids in Pyridin wird 4 Tage lang gekocht. Aus der braunen Flüssigkeit scheiden sich beim Verdunsten braungelbe Krystalle aus (Schmelzpunkt 158—162°), die mehrfach aus Eisessig umkrystallisiert werden. Hellgelbe, kleine Nädelchen vom Schmelzpunkt 164°; eine Mischprobe mit Dichlorid schmilzt bei 148—150°. Ausbeute 3—4 g aus 5 g Dichlorid.

0,1008 g gaben 0,0420 AgCl.

	Ber. für $C_{14}H_8O_6N_3Cl$	Gef.
Cl	10,14	10,31

Digitized by Google

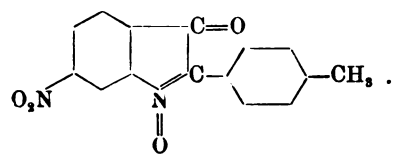
e) *2,3'-Dinitrophenylisatogen* (Formel siehe oben).

Entsteht in normaler Weise durch Belichten der Pyridinlösung des 2,4,3'-Trinitrostilbenchlorids. — Schöne, orangefarbene Nädelchen vom Schmelzp. 234°; sie sind chlorfrei.

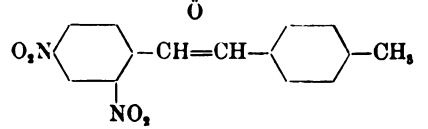
0,1674 g gaben 19,95 ccm Stickgas bei 21° u. 732 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_7O_6N_3$	Gef.
N	13,42	13,32

2. 2-Nitro-4'-methylphenylisatogen,



a) *2,4-Dinitro-4'-methylstilben,*

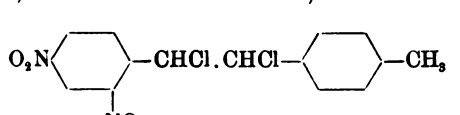


Man erhitzt 15 g 2,4-Dinitrotoluol mit 10 g p-Toluylaldehyd und 15—20 Tropfen Piperidin am Steigrohr auf 165—170°. In etwa $^1/_4$ Stunde ist die Reaktion beendet und das Ganze dickflüssig und braun geworden. Nach dem Erkalten zerkleinert man die erstarrte Masse, wäscht sie auf der Nutsche mit Alkohol (hellbraunes, krystallinisches Pulver vom Schmelzp. 185—186°) und krystallisiert sie mehrfach aus heißem Eisessig oder heißem Alkohol um. Das reine Stilben bildet glänzende, gelbe Blättchen, die bei 187° weich werden, aber erst bei 197° klar zusammenschmelzen. Ein schärferer Schmelzpunkt konnte trotz mancher Krystallisationsversuche nicht erreicht werden. Ausbeute etwa 17 g.

0,1478 g gaben 13,3 ccm Stickgas bei 16° u. 720 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{12}O_4N_2$	Gef.
N	9,87	10,07

b) *2,4-Dinitro-4'-methylstilbenchlorid,*



Leitet man in eine Aufschlämmung von 10 g Dinitromethylstilben in 80 ccm Chloroform trocknes Chlorgas

Digitized by Google

ein, so tritt starke Wärmeentwicklung auf und das Stilben geht in Lösung. Nach etwa zwei Stunden trübt sich die Flüssigkeit und es scheidet sich ein weißer Niederschlag vom Schmelzp. 148° aus, der abgesaugt und auf Ton getrocknet wird.

Der Niederschlag enthält zwei isomere Chloride, welche sich durch mehrfache fraktionierte Krystallisation des Rohprodukts aus Eisessig voneinander trennen lassen. Das niedrig schmelzende β-Chlorid scheidet sich aus der Eisessiglösung zuerst ab; es bildet weiße, asbestartige, lange Nadeln vom Schmelzp. 155°; das höher schmelzende α-Chlorid besteht aus glänzenden, schwach gelbstichigen, kurzen, prismatischen Nadeln, die bei 167—167,5° schmelzen. Die Mischprobe beider Chloride schmilzt bei etwa 135°.

Aus der Chloroform-Mutterlauge des Chloridgemisches kann durch Verdunsten noch etwas Chlorid isoliert werden. 10 g Stilben geben etwa 4 g α-Chlorid und 8 g β-Chlorid.

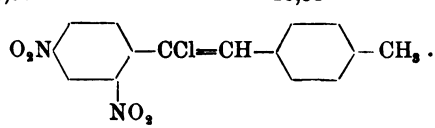
α-Chlorid. 0,1288 g gaben 0,1036 AgCl.

	Ber. für $C_{15}H_{12}O_4N_2Cl_2$	Gef.
Cl	19,98	19,90

β-Chlorid. 0,1189 g gaben 0,0952 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	19,98	19,81

c) *2,4-Dinitro-4'-methyl-μ-chlorstilben,*



Man kocht eine Lösung von 4 g des rohen Dinitromethylstilbenchlorids in 20—25 ccm Pyridin etwa 12 Stunden lang am Steigrohr. Beim Verdunsten der dunkelroten Flüssigkeit scheidet sich das gesuchte μ-Chlorstilben in feinen, gelben Täfelchen vom Schmelzp. 136° aus. Eine heiße Eisessiglösung dieser Täfelchen gibt beim Erkalten nadelförmige Krystalle vom gleichen Schmelzpunkt. Ausbeute etwa 3 g.

0,1516 g gaben 0,0685 AgCl.

	Ber. für $C_{15}H_{11}O_4N_2Cl$	Gef.
Cl	11,13	11,18

Digitized by Google

d) 2-Nitro-4'-methylphenylisatogen (Formel siehe oben).

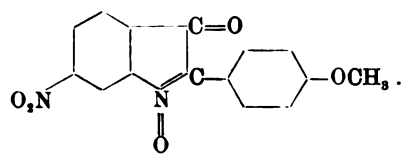
Man belichtet eine Lösung von 2,2 g Dichlorid in 6 ccm Pyridin. Die Umwandlung erfolgt sehr schnell; schon nach wenigen Stunden beginnt die Ausscheidung des Isatogenderivats.

Aus Eisessig umkrystallisiert: Violettstichig rote Blättchen vom Schmelzp. 212°, deren Farbe nur wenig tiefer als die Farbe des methylfreien Nitrophenylisatogens ist. Gut löslich in heißem Alkohol, heißem Eisessig, in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Äther.

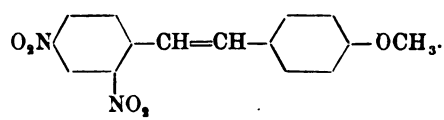
0,1242 g gaben 11,2 ccm Stickgas bei 18° u. 731 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{10}O_4N_2$	Gef.
N	9,96	10,17

3. 2-Nitro-4'-methoxyphenylisatogen,



a) 2,4-Dinitro-4'-methoxystilben,



Man erhitzt eine Mischung von 50 g Anisaldehyd, 68 g 2,4-Dinitrotoluol und 75 Tropfen Piperidin am Rückflußkühler auf 180°; in kurzer Zeit färbt sich die Schmelze unter Entwicklung von Wasserdampf braun. Dann kühlt man die Reaktionsmasse auf 150° ab, hält sie etwa 2 Stunden lang unter häufigem Schütteln auf dieser Temperatur, läßt sie erkalten, knetet sie in einer Schale gründlich mit wenig Alkohol durch, saugt sie ab, wäscht sie mit etwas Alkohol und so lange mit Eisessig, bis letzterer hellgelb abfließt, und krystallisiert sie aus heißem Eisessig um. Ausbeute 75 g = 67% der Theorie.

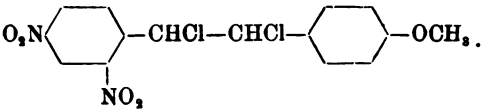
Orangerote, derbe Krystalle mit bläulich schimmernden Flächen, vom Schmelzp. 163°. Fast unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem Benzol, Toluol und Eisessig.

Digitized by Google

0,2007 g gaben 18,3 ccm Stickgas bei 23° u. 721 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{12}O_5N_2$	Gef.
N	9,34	9,68

b) 2,4-Dinitro-4'-methoxystilbenchlorid,



Man löst Dinitromethoxystilben in siedendem Chloroform und leitet in die siedende Lösung einen lebhaften Strom von trocknem Chlorgas ein. Sobald Farbenumschlag von Orange nach Hellgelb eingetreten ist, bringt man die Flüssigkeit in eine Schale und dampft sie möglichst schnell ein. Es hinterbleibt eine gelbe, honigartige Masse, die auch bei längerem Aufbewahren oder beim Behandeln mit Lösungsmitteln verschiedenster Art nicht erstarrt. Daß unser Reaktionsprodukt im wesentlichen aus dem gesuchten Dichlorid besteht, folgt daraus, daß sich bei seiner lichtchemischen Umwandlung fast chlorfreies Nitromethoxyphenylisatogen bildet.

Bei längerem Chlorieren des Stilbens werden feste, krystallinische Produkte erhalten, deren Schmelzpunkte je nach der Dauer der Chloreinwirkung von 105 bis 184° schwanken. Sie zeigen einen viel zu hohen Chlorgehalt und geben bei der Belichtung in Pyridinlösung chlorhaltige Phenylisatogene. Es ist offenbar Chlor in den methoxylhaltigen Kern eingetreten.

c) 2-Nitro-4'-methoxyphenylisatogen (Formel siehe oben).

Bei den ersten Versuchen zur Darstellung dieses Isatogenderivats wurden chlorreiche Dinitromethoxystilbenchloride angewandt. Die Lichtreaktionsprodukte waren daher stark chlorhaltig, so daß es erst durch mühsame, fraktionierte Krystallisation der Rohprodukte aus siedendem Benzoesäureester gelang, eine fast chlorfreie Verbindung zu erhalten. Ihr Schmelzpunkt lag bei etwa 246°; sie bildete schöne, glänzende, violette Blättchen.

0,1094 g gaben 9,6 ccm Stickgas bei 19° und 724 ccm Druck.
0,1174 g gaber 0,0028 AgCl.

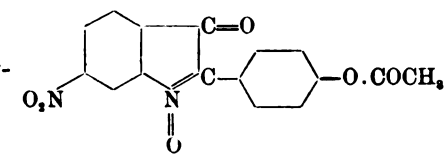
Digitized by Google

	Ber. für $C_{15}H_{10}O_5N_2$	Gef.
N	9,40	9,55
Cl	0,00	0,59

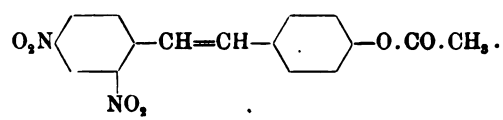
Schneller kommt man zum Ziel, wenn man von dem oben beschriebenen syrupösen Chlorid ausgeht. Man setzt eine Lösung von 5 g Chlorid in 18 ccm Pyridin einige Zeit dem Sonnenlicht aus. Nach und nach scheiden sich 2 g des Isatogens in gut krystallisierter Form ab; die Mutterlauge hinterläßt beim Verdunsten ein dunkelfarbiges Harz. Aus siedendem Eisessig oder siedendem Benzoesäureester umkrystallisiert: Glänzende, braunviolette, kleine Blättchen vom Schmelzp. 248°. Der Chlorgehalt betrug 0,69%.

0,1726 g gaben 0,0048 AgCl.

4. 2-Nitro-4'-acetoxy-phenylisatogen,



a) 2,4-Dinitro-4'-acetoxystilben,



Die Kondensation von p-Oxybenzaldehyd mit 2,4-Dinitrotoluol muß sehr vorsichtig durchgeführt werden, da sich leicht pechschwarze, harzartige Massen bilden.

Man erwärmt ein Gemisch von 10 g p-Oxybenzaldehyd, 15 g 2,4-Dinitrotoluol und 10 Tropfen Piperidin $1^1/_2$ Stunden lang auf 155° (Temperatur des Ölbads). Dann gibt man Essigsäureanhydrid in geringem Überschuß hinzu, stellt die Reaktionsmasse 2 Stunden lang aufs Wasserbad und nimmt sie mit viel Benzol auf. Umkrystallisieren des Rohprodukts aus Eisessig. Ausbeute etwa 15 g.

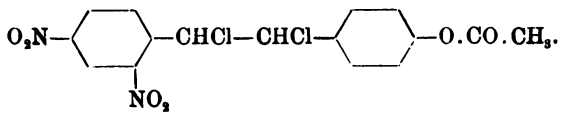
Rein gelbe, glänzende, schöne Nadeln, die in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln gut löslich sind. Schmelzp. 148°.

Digitized by Google

0,1586 g gaben 12,7 ccm Stickgas bei 18° u. 724 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{12}O_6N_2$	Gef.
N	8,54	8,76

b) 2,4-Dinitro-4'-acetoxystilbenchlorid,



Man leitet in die Lösung des Stilbens in Chloroform solange bei gewöhnlicher Temperatur trocknes Chlorgas ein, bis die Farbe von Tiefgelb nach Hellgelb umgeschlagen ist. Dann verjagt man das Lösungsmittel auf dem Wasserbad und krystallisiert den Rückstand, der aus einem Gemisch von zwei Chloriden besteht, mehrfach aus Alkohol um. Das relativ schwer lösliche α-Chlorid wurde in reiner Form erhalten; es bildet farblose, glänzende Nadeln, die bei 158° schmelzen. Das aus der Mutterlauge des α-Chlorids isolierte β-Chlorid vom Schmelzp. 125 bis 130° enthielt sicherlich noch erhebliche Mengen der hochschmelzenden Form.

Analyse eines α-Chlorids vom Schmelzp. 154—155°.

0,2415 g gaben 0,1717 AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{12}O_6N_2Cl_2$	Gef.
Cl	17,71	17,59

c) 2-Nitro-4'-acetoxyphenylisatogen (Formel siehe oben.)

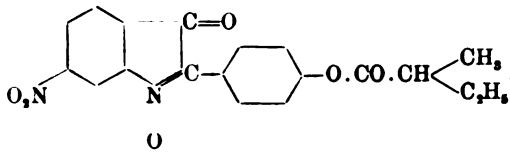
Man setzt eine Lösung von 2,5 g rohem Dichlorid in 7 g Pyridin dem direkten Sonnenlicht aus. Die hellgelbe Flüssigkeit färbt sich bald tief orangerot; dann beginnt die Ausscheidung feiner roter Blättchen. Nach beendeter Reaktion filtriert man die Krystalle ab und engt die Mutterlauge zur Vermehrung der Ausbeute ein. — Umkrystallisieren des Rohprodukts aus Pyridin oder Alkohol. Orangefarbene Blättchen vom Schmelzp. 235°.

0,1279 g gaben 10,2 ccm Stickgas bei 21° u. 728 mm Druck.

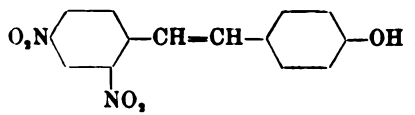
	Ber. für $C_{16}H_{10}O_6N_2$	Gef.
N	8,59	8,64

Digitized by Google

5. 2-Nitro-4'-methyläthylacetoxyphenylisatogen,



a) 2,4-Dinitro-4'-oxystilben,



Direkte Darstellung. Man erhitzt 1 g p-Oxybenzaldehyd, 1,5 g o,p-Dinitrotoluol und 3 Tropfen Piperidin 3 Stunden lang im Ölbad auf 160°. Dann läßt man das Reaktionsgemisch erkalten, zerreibt die harte, pechartige Masse unter Zusatz von Seesand, zieht sie mehrfach mit Äther aus, kocht die Auszüge mit Tierkohle und krystallisiert die ätherischen Verdunstungsrückstände aus wäßrigem Alkohol um. Mit besserer Ausbeute erhält man den Oxykörper durch Verseifen seines Acetylderivats.

Darstellung durch Verseifung. Man übergießt 10 g 2,4-Dinitro-4'-acetoxystilben (Darst. siehe S. 134) mit mindestens 300 ccm einer gesättigten Lösung von Kaliumcarbonat in Methylalkohol und überläßt das Ganze sich selbst. Nach etwa 3 Stunden hat sich eine tiefrote Lösung des Kaliumsalzes des Dinitrooxystilbens gebildet; man gießt sie in Wasser, säuert vorsichtig mit Salzsäure an und saugt den Niederschlag ab. Ausbeute fast quantitativ.

Aus wäßrigem Alkohol erhält man das Dinitrooxystilben in Form orangefarbener Blättchen. Aus siedendem Xylol krystallisieren tiefrote, körnige, aus kleinen Blättchen zusammengesetzte Krystalle mit bläulich schimmernder Oberfläche aus. Der Schmelzpunkt liegt für beide Formen bei 162°. Beim Verreiben geben die orangen Krystalle ein gelboranges, die roten Krystalle ein rotoranges Pulver. Beim Umkrystallisieren

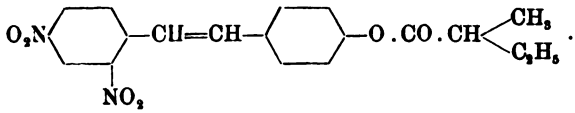
Digitized by Google

aus wäßrigem Alkohol gehen die roten Krystalle in die orangen über; ebenso verwandeln sich die orangen in die roten, wenn man erstere mit Xylol umlöst. — Schwer löslich in Benzol, Toluol usw., leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Äther; die gelbe alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von wäßrigem Natron tief violettstichig rot.

0,1349 g gaben 12,4 ccm Stickgas bei 22° u. 728 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_6N_2$	Gef.
N	9,79	9,91

b) 2,4-Dinitro-4'-methyläthylacetoxystilben,



Zur Gewinnung von Methyläthylacetylchlorid wird käufliche Methyläthylmalonsäure vom Schmelzp. 118° durch Kohlendioxydabspaltung in Methyläthylessigsäure übergeführt[1]); Ausbeute 6,5—7,5 g aus 10 g Ausgangsmaterial. Dann wird die Säure durch Erwärmen mit Phosphortrichlorid in ihr Chlorid verwandelt[2]); Ausbeute 10 g aus 10 g Säure.

Erhitzt man 10 g 2,4-Dinitro-4'-oxystilben 3 Stunden lang auf dem Wasserbad mit 8 g Methyläthylacetylchlorid, so geht die Substanz in Lösung. Nach dem Erkalten erstarrt der Kolbeninhalt zu einer gelben, krystallinischen Masse; sie wird so lange auf dem Wasserbad in einer offenen Schale unter gelegentlichem Zusatz von etwas Tetrachlorkohlenstoff erwärmt, bis sie absolut geruchlos geworden ist. Aus Alkohol umkrystallisiert: Citronengelbe Nädelchen; aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert: Glänzende, opalescierende, gelbe Blättchen, Schmelzp. 123°. Bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich in wäßrigem Ammoniak; der entsprechende Oxykörper

[1]) Diese Annalen **298**, 166 (1897).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2346 (1898); diese Annalen **369** 338 (1909).

Digitized by Google

gibt mit Ammoniak sofort eine tief orangerote Lösung. Ausbeute 13 g.

0,1338 g gaben 9,6 ccm Stickgas bei 21° und 722 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{18}O_6N_2$	Gef.
N	7,57	7,71

c) 2-Nitro-4'-methyläthylacetoxyphenylisatogen
(Formel siehe oben).

Man leitet in die Lösung von 10 g des Stilbenkörpers in Chloroform 10 Minuten lang einen lebhaften Chlorstrom ein; dann läßt man das Lösungsmittel verdunsten. Das Chlorid hinterbleibt als ein klares, hellgelbes, dickflüssiges Öl, welches bisher nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Eine Lösung des öligen Chlorids (aus 10 g Stilbenkörper) in 10 ccm reinem Pyridin wird mit 30 ccm Methylalkohol verdünnt und dann dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt. Schon nach wenigen Stunden ist das Kölbchen mit glänzenden roten Krystallen angefüllt. Man saugt sie ab und belichtet das Filtrat weiter. Die Ausbeute an dem gesuchten Isatogenderivat ist ausgezeichnet. Aus Eisessig umkrystallisiert: rote, glänzende, chlorfreie Blättchen vom Schmelzp. 216°. In methylalkoholischem Kaliumcarbonat lösen sich die Krystalle mit tiefgrüner Farbe; HCl fällt aus der grünen Lösung einen violetten Niederschlag, der sich in wäßrigem Ammoniak grün löst.

0,1500 g gaben 10,7 ccm Stickgas bei 19° u. 720 mm Druck.

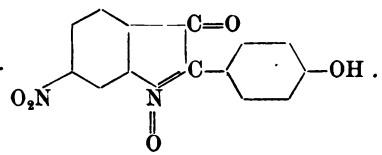
	Ber. für $C_{19}H_{16}O_6N_2$	Gef.
N	7,60	7,72

Anhangsweise sei erwähnt, daß sich auch leicht ein Nitro*benzoyl*oxyphenylisatogen darstellen läßt. 2,4-Dinitro-4'-oxystilben geht beim Erhitzen mit Benzoylchlorid in ein Benzoylderivat über, welches, aus Eisessig krystallisiert, glänzende, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 170° bildet. Leitet man in seine Chloroformlösung Chlor ein, so entsteht ein farbloses, krystallisiertes Dichlorid, aus dessen

Digitized by Google

Pyridinlösung beim Belichten leuchtend rote Blättchen auskrystallisieren, deren Schmelzpunkt — nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Xylol — bei 252° liegt. Wir haben es hier offenbar mit dem Isatogenkörper $O_2N.C_6H_3<\begin{matrix}CO\\NO\end{matrix}>C.C_6H_4.O.CO.C_6H_5$ zu tun; er wurde nicht analysiert.

6. 2-Nitro-4'-oxyphenyl-isatogen,



Man trägt gut pulverisiertes Nitroacetoxyphenylisatogen in überschüssiges methylalkoholisches Kaliumcarbonat ein. Sobald sich der Isatogenkörper mit braungrüner Farbe gelöst hat — die Verseifung erfolgt in wenigen Minuten —, filtriert man von etwas Ungelöstem ab, säuert das Filtrat mit verdünnter Salzsäure an, saugt den flockigen, violetten Niederschlag ab und trocknet ihn auf Ton. Aus heißem Eisessig umkrystallisiert: schöne, glänzende, tiefviolette Blättchen, die an der Luft durchaus beständig sind und bei 235—236° unter Zersetzung schmelzen. Die Ausbeute ist sehr gut.

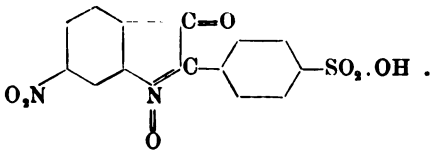
Der Körper löst sich in wäßrigem Ammoniak und in schwach erwärmter wäßriger Soda mit tiefgrüner Farbe; die ammoniakalische Lösung ist in dünner Schicht gelblich gefärbt. Säuert man die Lösungen mit Salzsäure an, so scheidet sich unverändertes violettes Nitrooxyphenylisatogen aus. Mit wäßrigem Kali entsteht primär eine grüngelbe Lösung, deren Farbe aber schnell in Gelb umschlägt; die gelb gewordene Lösung gibt mit HCl keinen violetten Niederschlag mehr, ein Zeichen, daß sich der Isatogenkörper zersetzt hat.

3,773 mg gaben 0,910 mg H_2O und 8,180 mg CO_2.

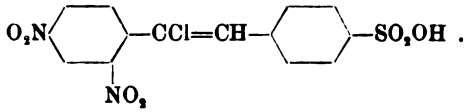
	Ber. für $C_{14}H_8O_5N_2$	Gef.
C	59,13	59,18
H	2,70	2,82

Digitized by Google

7. 2-Nitrophenyl-isatogen-4'-sulfonsäure,



a) 2,4-Dinitro-μ-chlorstilben-4'-sulfonsäure,



Man trägt 5 g 2,4-Dinitro-μ-chlorstilben in ein Gemisch von 27 ccm konzentrierter und 3 ccm 30prozentiger rauchender Schwefelsäure ein und erwärmt das Ganze $^1/_4$ Stunde lang auf dem Wasserbad. Dann filtriert man die Flüssigkeit über Glaswolle in ein Gemisch von Eis und konz. Salzsäure, saugt den bräunlichen Niederschlag ab und kocht ihn mit Alkohol aus. Die alkoholische Lösung gibt beim Verdunsten einen gelben Rückstand, den man aus heißem Wasser umkrystallisiert. Hellgelbe Kryställchen, die keinen Schmelzpunkt haben. Ausbeute 2,9 g.

0,2428 g lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0,0106 H_2O. 0,1060 g getrocknete Substanz gaben 0,0392 AgCl und 0,0594 $BaSO_4$.

	Ber. für Monohydrat	Gef.
H_2O	4,92	4,36

Wasserfreie Substanz.

	Ber. für $C_{14}H_9O_7N_2SCl$	Gef.
Cl	9,23	9,15
S	8,32	7,70

b) 2-Nitrophenylisatogen-4'-sulfonsäure (Formel siehe oben).

Man gibt 2 g Dinitrochlorstilbensulfonsäure in ein Gemisch von 40 ccm Wasser und 10 ccm Pyridin; ein Teil der Substanz löst sich mit gelblicher Farbe auf, der größte Teil der Substanz bleibt ungelöst. Setzt man nun die Aufschlämmung dem Sonnenlicht aus, so erfolgt sehr schnell die Bildung der Nitrophenylisatogensulfonsäure; schon nach $^1/_2$ Stunde haben sich rote Krystalle abgesetzt. Sobald die Reaktion beendet ist, filtriert man

Digitized by Google

den roten, krystallinischen Niederschlag ab (Ausbeute 1,4 g) und krystallisiert ihn aus heißem, 60prozentigem, wäßrigem Pyridin um.

Glänzende, rote Blättchen, die sich in Wasser gut lösen, aber in Eisessig und Alkohol schwer löslich sind; in Chloroform und Benzol lösen sie sich sehr wenig. Sie haben keinen Schmelzpunkt. Nach der Analyse liegt ein Hemipyridinsalz der Nitrophenylisatogensulfonsäure vor; bei 120° wird die Substanz pyridinfrei; sie nimmt gleichzeitig eine feurigrote Farbe an.

Pyridinsalz.

I. 0,1911 g verloren bei 120° 0,0177 Pyridin.
II. 0,2306 g „ „ 120° 0,0222 Pyridin.

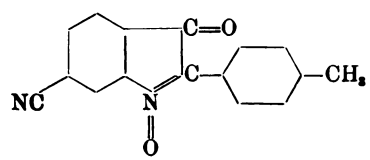
	Ber. für $C_{19}H_{13}O_7N_3S$	Gef.	
Pyridin	9,96	I. 9,26	II. 9,60

Pyridinfreie Säure.

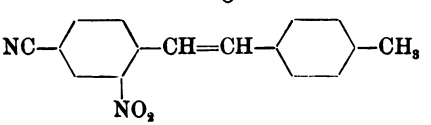
I. 0,1181 g gaben 8,7 ccm Stickgas bei 18° u. 727 mm Druck
0,1177 g „ 0,0717 $BaSO_4$.
II. 0,1614 g „ 0,0974 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_8O_7N_2S$	Gef. I	II
N	8,05	8,27	—
S	9,20	8,38	8,36

8. 2-Cyan-4′-methylphenylisatogen,



a) 4-Cyan-2-nitro-4′-methylstilben,



Man erhitzt ein Gemisch von 25 g o-Nitro-p-tolunitril, 18 g p-Toluylaldehyd und 20—25 Tropfen Piperidin $1^1/_2$ Stunden lang am Steigrohr auf 160°. Dann läßt man das dunkelbraune Reaktionsgemisch erkalten, pulverisiert es und wäscht es auf der Nutsche mit Alkohol. Es hinterbleibt ein orangegelbes, krystallinisches Pulver vom Schmelzp. 167°, welches beim Umkrystallisieren aus Eis-

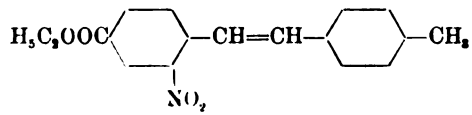
Digitized by Google

essig glänzende, gelbe, flache Nadeln gibt, die bei 170° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Ausbeute 28 g.

0,1386 g gaben 13,4 ccm Stickgas bei 21° u. 729 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{13}O_2N_3$	Gef.
N	10,61	10,77

b) 4-Carboxäthyl-2-nitro-4'-methylstilben,



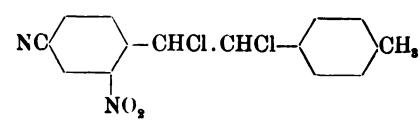
Man leitet in die heiße Lösung von 5 g Cyannitromethylstilben in 80 ccm abs. Alkohol etwa 2 Stunden lang auf dem Wasserbad trocknen Chlorwasserstoff ein. Nach dem Erkalten scheiden sich aus der Lösung hellgelbe Nädelchen ab (2,5 g), die abgesaugt und mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert werden. Gelbe, glänzende, lange Nadeln vom Schmelzp. 99—100°. Der entsprechende methylfreie Ester schmilzt bei 124—125°; eine Mischprobe beider Ester sintert bei etwa 90° zusammen und ist bei 115° klar geschmolzen.

Die Mutterlauge des rohen Esters gibt mit Wasser ein Gemisch von Nitril und Ester (1,5 g).

0,1584 g gaben 6,5 ccm Stickgas bei 16° und 728 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{17}O_4N$	Gef.
N	4,50	4,64

c) 4-Cyan-2-nitro-4'-methylstilbenchlorid,



Leitet man in eine Aufschlämmung von 10 g Cyannitromethylstilben in 70 ccm Chloroform trocknes Chlorgas ein, so tritt starke Wärmeentwicklung auf und das Stilben geht in Lösung. Nach etwa 2 Stunden trübt sich die Flüssigkeit wieder und es setzt sich ein weißer Niederschlag ab. Nun unterbricht man den Versuch, dampft im Vakuum auf etwa $^1/_3$ des ursprünglichen Volumens ein, saugt den Niederschlag ab und krystalli-

Digitized by Google

siert ihn aus Eisessig um. Man erhält ein hochschmelzendes (α-)Chlorid vom Schmelzp. 175—176°, welches schöne, glänzende, durchsichtige, prismatische Nadeln bildet. Die Chloroform-Mutterlauge dieses Chlorids gibt beim weiteren Verdunsten ein Gemisch von α-Chlorid und niedriger schmelzendem β-Chlorid, aus dem sich letzteres durch mühsame fraktionierte Krystallisation aus Eisessig in Form asbestartiger, glänzender Nadeln vom Schmelzpunkt 130—131° isolieren läßt. Das β-Chlorid ist bedeutend leichter löslich in Eisessig als das α-Chlorid. Die Gesamtausbeute an beiden Chloriden betrug 10,7 g. Hauptprodukt der Reaktion ist α-Chlorid.

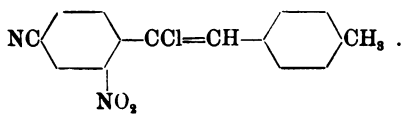
α-Chlorid. 0,0867 g gaben 0,0732 AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{12}O_2N_2Cl_2$	Gef.
Cl	21,17	20,89

β-Chlorid. 0,0869 g gaben 0,0743 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	21,17	21,15

d) 4-Cyan-2-nitro-4'-methyl-μ-chlorstilben,



Eine Lösung des rohen Chlorids der Reihe — Gemisch von α- und β-Chlorid — in Pyridin wird 2 Tage lang am Steigrohr über freier Flamme gekocht. Dann wird die dunkelrote Flüssigkeit weitgehend eingedampft. Es hinterbleibt ein bräunlichgelbes, krystallinisches Pulver, welches mehrfach aus Eisessig umkrystallisiert wird. Gelbe, glänzende Blättchen bis Täfelchen vom Schmelzp. 133—134°.

0,1917 g gaben 0,0907 AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{11}O_2N_2Cl$	Gef.
Cl	11,88	11,71

e) 2-Cyan-4'-methylphenylisatogen (Formel siehe oben).

Eine Lösung von 4 g rohem Dichlorid in 35 ccm Pyridin wird dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt. Sie färbt sich bald dunkel orangerot; dann fällt ein roter

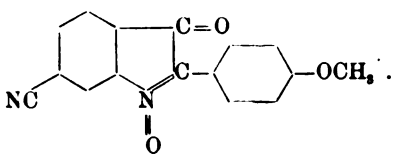
Digitized by Google

krystallinischer Niederschlag aus. Beim Umkrystallisieren des Rohprodukts aus Eisessig erhält man kleine, glänzende, rote Blättchen vom Schmelzp. 249°; sie sind tieferfarbig als die Krystalle des methylfreien Cyanphenylisatogens. Ausbeute an reinem Isatogen etwa 1,5 g. Gut löslich in Pyridin und Benzol, schwer löslich in Eisessig, sehr wenig löslich in Alkohol und Äther.

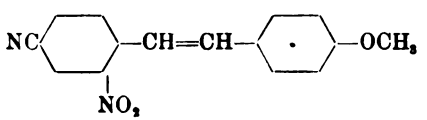
0,0891 g gaben 8,7 ccm Stickgas bei 21° und 726 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{10}O_2N_2$	Gef.
N	10,69	10,83

9. 2-Cyan-4'-methoxyphenylisatogen,



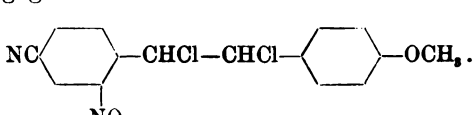
a) 4-Cyan-2-nitro-4'-methoxystilben,



Man erhitzt ein Gemisch von 8 g o-Nitro-p-tolunitril, 7,2 g Anisaldehyd und einigen Tropfen Piperidin 1 bis $1^1/_2$ Stunden lang auf 140—150°. Dann gießt man die dickflüssige, dunkelrote Masse in eine Schale, läßt sie erkalten und preßt sie auf Ton ab. Ausbeute etwa 13 g. Durch Umkrystallisieren des Rohprodukts aus siedendem Eisessig erhält man vollständig reines Cyannitromethoxystilben (10 g). Schmelzp. 157—158°.

Die Substanz tritt in einer gelben und einer orangen Form auf. Hierüber siehe die Abhandlung „Über Farbendimorphismus bei Stilbenderivaten";[1]) dort sind auch die Analysendaten angegeben.

b) 4-Cyan-2-nitro-4'-methoxystilbenchlorid,



Man leitet in die Aufschlämmung von 25 g des Stilbens in 250 ccm Schwefelkohlenstoff auf dem Wasser-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 48, 1797 (1915).

Digitized by Google

bad einen kräftigen Chlorstrom ein. Nach etwa 10 bis 15 Minuten sind die orangen Krystalle des Stilbens verschwunden und es haben sich die hellgelben Krystalle des Chlorids abgeschieden (Ausbeute 4 g). Man saugt sie ab, trocknet sie auf Ton und krystallisiert sie aus Benzol um. Hell gelbstichige Kryställchen vom Schmelzpunkt 128—130°, die sich im hellen Tageslicht allmählich braunstichig rot färben. Gut löslich in heißem Eisessig und Benzol, schwer löslich in heißem Alkohol und Äther. — Die Schwefelkohlenstoff-Mutterlauge gibt beim Verdunsten noch 16 g eines pulvrig-krystallinischen Chlorids vom Schmelzp. 120—124°.

Bei der Darstellung des Chlorids ist sehr darauf zu achten, daß die Chloreinwirkung nicht zu lange dauert; es bilden sich leicht höher chlorierte Produkte.

0,1535 g gaben 0,1214 AgCl.
0,1619 g „ 0,1311 AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{13}O_3N_2Cl_2$	Gef.	
Cl	20,20	19,56	20,03

c) 2-Cyan-4'-methoxyphenylisatogen (Formel siehe oben).

Eine Lösung des Chlorids in Pyridin wurde in zwei Teile geteilt. Die eine Hälfte wurde dem zerstreuten hellen Tageslicht ausgesetzt, die zweite Hälfte ins Dunkle gestellt. Schon nach wenigen Minuten war die erste Lösung schwach orangestichig geworden; nach einigen Stunden war sie schön orangefarben, dann wurde sie orangerot und setzte Krystalle des violetten Cyanmethoxyphenylisatogens ab. Die zweite Lösung blieb fast unverändert; nach 48 Stunden war noch kein oranger Stich bemerkbar.

Zur Darstellung des Isatogens setzt man eine Lösung von 14 g Dichlorid in 80 ccm Pyridin dem direkten Sonnenlicht aus. Es bildet sich in wenigen Tagen ein reichlicher, violetter, krystallinischer Niederschlag, der abgesaugt und auf Ton getrocknet wird. Ausbeute etwa 4,5 g. Die Mutterlauge gibt beim Verdunsten einen

Digitized by Google

dunklen harzartigen Rückstand, der sich nicht krystallisieren läßt.

Zur Reinigung krystallisiert man das Rohprodukt aus siedendem Pyridin oder siedendem Benzoesäureester um. Aus der tieforangeroten Pyridinlösung scheiden sich beim Erkalten kleine, glänzende, braunviolette Blättchen aus; die ebenfalls tieforangerote Benzoesäureesterlösung gibt eine verfilzte, braunviolette, krystallinische Masse von außerordentlich starkem Glanz. Der Schmelzpunkt liegt bei beiden Substanzproben bei 257°.

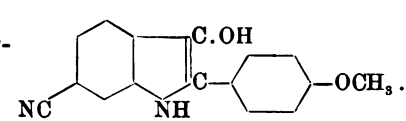
In konz. Schwefelsäure löst sich das methoxylhaltige Isatogen mit tiefvioletter Farbe, während die entsprechende methoxylfreie Verbindung mit Schwefelsäure eine orangefarbene Lösung gibt. Die heiße Eisessiglösung unserer Verbindung ist schön orange gefärbt[1]), in dünner Schicht erscheint sie rosafarben; die letztere Eigenschaft fehlt der gelbstichig orangen Eisessiglösung der methoxylfreien Verbindung.

0,1276 g gaben 0,0028 AgCl.
0,1168 g „ 10,8 ccm Stickgas bei 19° und 724 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{10}O_3N_2$	Gef.
N	10,07	10,06
Cl	0,00	0,54

Der geringe Cl-Gehalt wird dadurch bedingt, daß dem Cyannitromethoxystilbendichlorid leicht etwas höher chloriertes Produkt beigemengt ist (siehe auch weiter oben).

d) 2-Cyan-4'-methoxyphenylindoxyl,



Man trägt in die siedend heiße Lösung von 1,6 g Cyanmethoxyphenylisatogen in Eisessig[2]) in kleinen Por-

[1]) In kaltem Eisessig nur wenig löslich.

[2]) Man braucht nicht so viel Eisessig zu nehmen, daß alle Substanz gelöst ist.

Digitized by Google

tionen Zinkstaub ein. Sobald die orangerote Farbe der Lösung verschwunden ist, wird heiß filtriert und das Filtrat in viel Wasser gegossen. Es scheidet sich ein krystallinischer, silbergrauer Niederschlag aus, der neben $CaCl_2$ auf Ton getrocknet wird. Ausbeute etwa 1 g.

Krystallisiert man das Rohprodukt aus heißem Eisessig unter Zusatz von etwas Zinkstaub um, so erhält man fast farblose, prismatische Nädelchen, die sich oberhalb 180° braun färben und bei 203° unter Zersetzung schmelzen. Sie sind gut löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwerer löslich in Benzol. Die Lösungen zeigen eine prachtvolle blaue Fluorescenz.

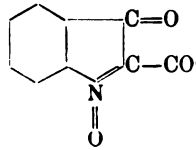
Zur Acetylierung erwärmt man 0,8 g des Indoxyls 1 Tag lang auf dem Wasserbad mit 10 ccm Essigsäureanhydrid. Die nach dem Erkalten der Lösung ausgeschiedenen Krystalle (fast farblose Nadeln) werden abgesaugt und mit dem stark violettstichigen Niederschlag vereinigt, den das Filtrat der Krystalle mit Wasser gibt. Aus Eisessig unter Zusatz von etwas Zinkstaub umkrystallisiert, bildet das *Acetylderivat* kleine, farblose Nädelchen, die sich leicht etwas rosa färben. Sie schmelzen bei 204° zu einer orangefarbenen Flüssigkeit; in wäßrigem Natron sind sie bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich (das freie Indoxyl löst sich in NaOH spielend mit gelber Farbe); die Lösungen in Äther, Benzol und Eisessig zeigen nur minimale Fluorescenz. Ausbeute gut.

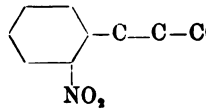
Acetylderivat. 7,795 mg gaben 20,015 mg CO_2 u. 3,360 mg H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{14}O_3N_2$	Gef.
C	70,56	70,03
H	4,61	4,82

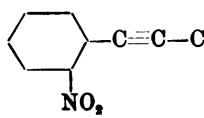
Digitized by Google

C. Derivate der Isatogensäure.

1. Isatogensäuremethylester,  .

a) o-Nitrophenylpropiolsäure,  [1] .

Eine zur Weiterverarbeitung genügend reine Säure wird nach folgender Vorschrift erhalten. 35 g o-Nitrozimtsäuredibromid und 35 g KOH werden in 1100 ccm Wasser gelöst; die Lösung wird 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und mit HCl gefällt. Der noch bromhaltige Niederschlag wird von neuem unter Zusatz von 35 g KOH in Wasser (700 ccm) gelöst und auch diese Lösung 24 Stunden sich selbst überlassen. Die Fällung mit Salzsäure ist nun fast bromfrei und kann direkt verestert werden. Schmelzp. 153—154°. Ausbeute 14,9 g. Wird das Filtrat der HCl-Fällung ausgeäthert und der Äther verdunstet, so hinterbleibt ein reichlicher Rückstand, der nach nochmaliger Behandlung mit KOH und Ausfällen der alkalischen Lösung mit HCl eine Nitrophenylpropiolsäure vom Schmelzp. 147—148° liefert; auch diese Probe (2,8 g) ist zur Weiterverarbeitung geeignet.

b) o-Nitrophenylpropiolsäuremethylester,  .

Man löst 3 g o-Nitrophenylpropiolsäure bei gewöhnlicher Temperatur in 35 ccm 3prozentiger methylalkoholischer Salzsäure und läßt die Lösung verschlossen über Nacht stehen. Es scheiden sich dann in reichlicher Menge hellgelbe Krystalle aus, die bei 83—84° schmelzen; Aus-

[1] Siehe **Baeyer**, Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 2258 (1880).

Digitized by Google

beute 1,7 g. Die Mutterlauge gibt beim Verdunsten eine zweite Fraktion (0,8 g) vom Schmelzp. 83° und eine dritte Fraktion (0,2 g) vom Schmelzp. 77°. Aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert, bildet der Methylester hell gelbstichige Blättchen vom Schmelzp. 87—88°. Er ist sehr leicht löslich in Methylalkohol und Chloroform, schwerer löslich in Tetrachlorkohlenstoff. Der Schmelzpunkt des Esters ändert sich nicht, wenn man seine ätherische Lösung mit wäßriger Soda behandelt.

0,1140 g gaben 7,1 ccm Stickgas bei 19° und 730 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_7O_4N$	Gef.
N	6,83	7,01

c) *Isatogensäuremethylester* (Formel s. oben).

Man erwärmt 1 g o-Nitrophenylpropiolsäuremethylester 3 Minuten lang auf dem Wasserbad mit 2 ccm Pyridin; dann läßt man die Lösung erkalten. Aus der tief orange gewordenen Flüssigkeit scheiden sich bald gelbe Blättchen ab, die bei 198° unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute 0,5 g. Die Mutterlauge gibt beim Verdunsten nur harzartige Massen.

Die Isomerisierung des Nitrophenylpropiolsäuremethylesters läßt sich auch bei gewöhnlicher Temperatur durchführen. Eine Pyridinlösung des fast farblosen Esters hat schon nach wenigen Stunden eine orangegelbe Farbe angenommen. Läßt man die Lösung von 1 g des Esters in 2 ccm Pyridin über Nacht verschlossen stehen, so ist die Umwandlung beendet. Die Ausbeute an abgeschiedenen gelben Krystallen beträgt 0,35 g.

Die Lösungen des o-Nitrophenylpropiolsäuremethylesters in Alkohol und Benzol verändern sich beim Erwärmen auf dem Wasserbad nicht. Versetzt man diese Lösungen mit etwas Pyridin und kocht, so färben sie sich allmählich orangestichig gelb.

Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet der Isatogensäuremethylester orangestichig gelbe Kryställchen vom

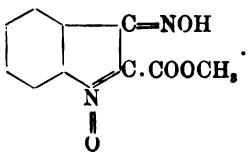
Digitized by Google

Schmelzp. 201°. Er ist leicht löslich in Chloroform, gut löslich in Eisessig; in Methyl- und Äthylalkohol löst er sich schwerer.

0,1062 g gaben 6,8 ccm Stickgas bei 17° und 726 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_7O_4N$	Gef.
N	6,80	7,09

d) Oxim des Isatogensäuremethylesters,



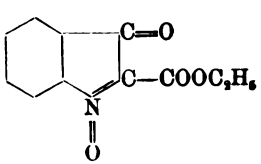
Man gibt zu einer Lösung von 0,6 g Isatogensäuremethylester in heißem Alkohol 1,2 g salzsaures Hydroxylamin und erhitzt das Ganze $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbad. Dann läßt man die Flüssigkeit erkalten, filtriert den gelben, krystallinischen Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und trocknet ihn auf Ton. Ausbeute 0,6 g. Die alkoholische Mutterlauge gibt auf Zusatz von Wasser nur eine geringfügige Fällung.

Umkrystallisieren des Rohprodukts aus heißem Alkohol. Hellgelbe Nadeln, die bei 220—221° unter Zersetzung schmelzen. Gut löslich in Pyridin, heißem Alkohol und heißem Eisessig, schwer löslich in Chloroform. Die orange Farbe der Lösung des Oxims in wäßrigem Ammoniak entspricht ganz der Farbe der ammoniakalischen Lösung des C-Oxims des Phenylisatogens.

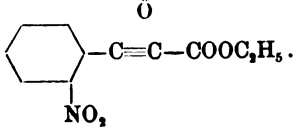
0,1124 g gaben 13,1 ccm Stickgas bei 18° und 715 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_8O_4N_2$	Gef.
N	12,73	12,85

2. Isatogensäureäthylester,



a) o-Nitrophenyl-propiolsäureäthylester,



Digitized by Google

Dieser schon von Baeyer[1]) ohne nähere Angaben über die Darstellung beschriebene Ester wird leicht folgendermaßen erhalten: Man läßt eine Lösung von 1 g der Säure in 15 ccm 3prozentiger äthylalkoholischer Salzsäure 48 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur verschlossen stehen. Beim Verdunsten scheiden sich dann in einer Ausbeute von 0,7 g schöne bräunlichgelbe Blättchen vom Schmelzp. 63° ab; die Mutterlauge gibt keine weitere Krystallisation. Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, bildet der Ester hellgelbe Blättchen vom Schmelzp. 62°; sie sind in wäßriger Soda unlöslich. Baeyer gibt als Schmelzpunkt seines Esters 60—61° an.

b) *Isatogensäureäthylester* (Formel siehe oben).

Darstellung mit Hilfe von H_2SO_4.

Man trägt 1,6 g o-Nitrophenylpropiolsäureäthylester unter guter Kühlung und gutem Umrühren in 8 ccm konz. Schwefelsäure ein, läßt die tief orangerote Flüssigkeit noch 10—15 Minuten lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und gießt sie vorsichtig auf Eis. Es scheidet sich ein brauner, flockiger (oft etwas harziger) Niederschlag aus, der abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet wird. Beim Umkrystallisieren aus wenig heißem Alkohol erhält man durchsichtige, gelbe, prismatische Krystalle vom Schmelzp. 111°. Ausbeute stark 0,7 g. Baeyer[2]) gibt als Schmelzp. 115° an.

Darstellung mit Hilfe von Pyridin.

Man erwärmt eine Lösung von 0,5 g o-Nitrophenylpropiolsäureester in Pyridin 10 Minuten lang auf dem Wasserbad und überläßt die tieforange gewordene Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung. Es hinterbleibt eine mit gelben Krystallen durchsetzte zähflüssige

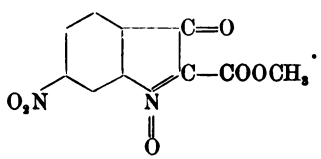
[1]) Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 2258 (1880).
[2]) Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 780 (1882).

Digitized by Google

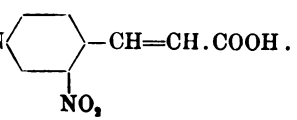
Masse, welche mit wenig heißem Alkohol aufgenommen wird. Beim Erkalten der Lösung krystallisiert der Isatogensäureester in bräunlichgelben, prismatischen Krystallen vom Schmelzp. 112° aus; Ausbeute 0,2 g; die Mutterlauge gibt nur harzartige Produkte.

Der o-Nitrophenylpropiolsäureester wandelt sich (in Pyridinlösung) auch bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in den gelben Isatogensäureester um. Setzt man die Pyridinlösung des Esters dem direkten Sonnenlicht aus, so entstehen nur harzartige Produkte; in alkoholischer Lösung verändert sich der Ester im Sonnenlicht nicht.

3. 2-Nitro-isatogensäuremethylester,



a) o,p-Dinitrozimtsäure,



Wir stellten die Säure nach der Vorschrift von O. Friedländer[1]) durch Kondensation von o,p-Dinitrobenzaldehyd mit wasserfreiem Natriumacetat dar. Aus 90 g Aldehyd wurden 68 g rohe, zur Weiterverarbeitung genügend reine Dinitrozimtsäure erhalten. Aus heißem Wasser umkrystallisiert: Gelbe Nädelchen vom Schmelzp. 179°.

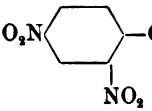
Mit *Benzol* gibt die Säure eine *Molekülverbindung* der Formel $(NO_2)_2C_6H_3.CH{=}CH.COOH$, C_6H_6. Prismatische, lange, schwach gelbgefärbte Nadeln, die an der Luft schnell verwittern. Schmelzpunkt der verwitterten Substanz 178—179°.

0,2784 g verloren beim Erhitzen 0,0662 an Gewicht.

	Ber.	Gef.
Benzol	24,68	23,74

[1]) Monatshefte **23**, 535 (1902).

Digitized by Google

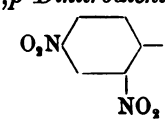
b) o,p-Dinitrozimtsäuremethylester, 

Man leitet in die Lösung von Dinitrozimtsäure in absolutem Methylalkohol bei Wasserbadtemperatur Chlorwasserstoff ein. Nach einer Stunde läßt man die Flüssigkeit erkalten, gießt sie nach einigen weiteren Stunden in Wasser und gibt überschüssige wäßrige Soda hinzu. Der abgesaugte Niederschlag wird aus Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle, dann aus Methylalkohol allein oder aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert. Hellgelbe, flache Nadeln vom Schmelzp. 86—88°. Ausbeute 50 g Ester vom Schmelzp. 83—86° aus 65 g Dinitrozimtsäure.

0,2064 g gaben 20,5 ccm Stickgas bei 20° und 728 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_8O_6N_2$	Gef.
N	11,11	11,08

c) o,p-Dinitrodichlorhydrozimtsäuremethylester,

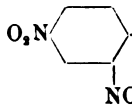


Man leitet in die Lösung von 40 g o,p-Dinitrozimtsäuremethylester in 400 g Chloroform im Sonnenlicht mehrere Stunden lang einen trocknen Chlorstrom ein; dann läßt man das Ganze $^1/_2$ Tag lang bedeckt stehen und wiederholt die Chlorierung. Dampft man nun die Lösung weitgehend auf dem Wasserbad ein, so scheidet sich das Dichlorid in großen Nadeln aus. Man reinigt das Rohprodukt durch Lösen in Essigäther und Wiederausfällen mit Benzol oder durch Umkrystallisieren aus heißem Methylalkohol. Gelbstichige, nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 120°. Ausbeute 30 g an reinem Dichlorid.

I. 0,1928 g gaben 0,1746 AgCl.
II. 0,2030 g „ 0,1818 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_8O_6N_2Cl_2$	Gef.	
		I	II
Cl	21,98	22,40	22,15

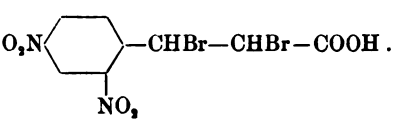
Digitized by Google

d) o,p-Dinitro-μ-chlorzimtsäuremethylester, 

Man erhitzt 2 g Dichlorid $3^1/_2$ Stunden lang auf dem Wasserbad mit 10 g reinem Pyridin, gießt das Reaktionsprodukt in 50 ccm Eiswasser, säuert vorsichtig mit Salzsäure an und saugt den hellbraunen Niederschlag ab. Den rohen Ester fällt man aus Benzol mit Ligroin um und krystallisiert ihn dann aus Methylalkohol oder Äthylalkohol. Gelbliche, kleine Nadeln vom Schmelzp. 125 bis 126°. Eine Mischprobe von Monochlorkörper und Dichlorid zeigte starke Depression; sie schmolz bei etwa 90°. Sehr leicht löslich in Eisessig und Essigäther, gut löslich in Chloroform, Äther und Benzol, fast unlöslich in Ligroin. Ausbeute an Rohprodukt 1,2 g.

0,2658 g gaben 0,1328 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_7O_6N_2Cl$	Gef.
Cl	12,37	12,35

e) o,p-Dinitrodibromhydrozimtsäure[1]), 

Fein gepulverte Dinitrozimtsäure wird in flacher Schicht mehrere Tage lang im Exsiccator Bromdämpfen ausgesetzt, bis die berechnete Gewichtszunahme erreicht ist. Dann wird das Rohprodukt in wäßrigem Natriumacetat gelöst und aus der filtrierten Lösung mit Salzsäure wieder gefällt. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert: Große, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 212°, die sich leicht in Alkohol, Essigäther und Eisessig lösen.

Analyse eines rohen Bromids.

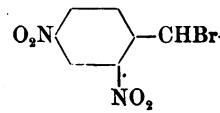
I. 0,2228 g gaben 0,2080 AgBr.
II. 0,1885 g „ 0,1752 AgBr.

	Ber. für $C_9H_6O_6N_2Br_2$	Gef.	
		I	II
Br	40,20	39,73	39,55

[1]) Monatshefte 23, 537 (1902).

Digitized by Google

f) *o,p-Dinitrodibrom-hydrozimtsäure-methylester,*

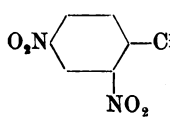


Man übergießt 2 g Dinitrodibromhydrozimtsäure mit absolutem Methylalkohol und leitet auf dem Wasserbad 1—1½ Stunden lang trocknen Chlorwasserstoff ein. Dann läßt man das Ganze mehrere Stunden lang verschlossen stehen, gießt in Eiswasser, gibt überschüssige Sodalösung hinzu, filtriert den Ester ab und trocknet ihn auf Ton. Aus Methylalkohol umkrystallisiert: kleine, sternförmig gruppierte Nädelchen vom Schmelzp. 126°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, fast unlöslich in Ligroin. Ausbeute an reinem Ester 0,6 g.

0,2062 g gaben 0,1868 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_8O_6N_2Br_2$	Gef.
Br	38,83	38,55

g) *o,p-Dinitrophenyl-propiolsäure,*



Nach einigen Vorversuchen stellte sich das folgende Verfahren zur Darstellung der Dinitrophenylpropiolsäure als das beste heraus:

Man löst 3 g Dinitrodibromhydrozimtsäure in 135 ccm 1,1prozentiger wäßriger Natronlauge, filtriert die dunkelrote Lösung und läßt sie etwa 4 Stunden lang bei Lichtabschluß stehen. Nun säuert man vorsichtig mit verdünnter Salzsäure an, filtriert den meist harzartigen Niederschlag ab und äthert das Filtrat aus. Beim Verdunsten des mit Chlorcalcium getrockneten Äthers bleibt ein Öl zurück, welches bald erstarrt. Man preßt die Krystalle auf Ton ab und krystallisiert sie aus Benzol um. Den harzartigen Niederschlag nimmt man mit Äther auf; dann filtriert man, trocknet mit Chlorcalcium, läßt den Äther verdunsten und krystallisiert den Rückstand wiederum aus Benzol um.

Digitized by Google

Aus 36 g Dibromsäure wurden insgesamt 7 g Rohprodukt, daraus 5,2 g reine Dinitrophenylpropiolsäure erhalten.

Hellgelbe, blättchenförmige, flache Nadeln, die ein Molekül Benzol enthalten; an der Luft verwittern die Krystalle bald; ihr Schmelzpunkt liegt bei 129°. Leicht löslich in Äther, Aceton, Methylalkohol, Chloroform und Eisessig, sehr schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin.

Im Sonnenlicht färbt sich die Säure bald gelb, dann orange; die entsprechende Dinitrozimtsäure bleibt im Sonnenlicht stundenlang unverändert.

Benzolhaltige Verbindung, $C_6H_3(NO_2)_2.C{\equiv}C.COOH, C_6H_6$.

0,1254 g verloren beim vorsichtigen Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz 0,0308 Benzol.

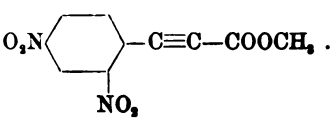
	Ber.	Gef.
Benzol	24,84	24,56

Benzolfreie Verbindung, $C_6H_3(NO_2)_2.C{\equiv}C.COOH$.

Die Substanz war bromfrei.

4,408 mg gaben 7,36 mg CO_2 und 0,66 mg H_2O.
4,86 mg „ 0,527 ccm Stickgas bei 17,5° u. 737 mm Druck.
3,59 mg „ 0,384 ccm „ „ 18° „ 731 mm „

	Ber. für $C_9H_4O_6N_2$	Gef.	
C	45,76	45,54	
H	1,71	1,68	
N	11,87	12,36	12,06

h) o,p-Dinitrophenylpropiolsäuremethylester, 

Man läßt die Lösung von 1,6 g Dinitrophenylpropiolsäure in 16 ccm 3prozentigem, methylalkoholischem Chlorwasserstoff 24 Stunden lang bedeckt im Dunkeln stehen. Der Ester scheidet sich dann in einer Ausbeute von 1,1 g in schönen Krystallen aus. Aus heißem Äthylalkohol umkrystallisiert: fast farblose, zentimeterlange, dünne Nadeln, die bei 103,5° schmelzen; sie lösen sich

Digitized by Google

in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die bald in Orange übergeht. — Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform; in der Wärme gut löslich in Methyl- und Äthylalkohol.

Analyse. Der Ester war halogenfrei.

4,589 mg gaben 7,995 mg CO_2 und 1,09 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_8O_6N_2$	Gef.
C	48,00	47,51
H	2,42	2,66

i) 2-Nitroisatogensäuremethylester (Formel siehe oben).

Bei der Darstellung dieser Verbindung muß man sehr vorsichtig, unter guter Kühlung, arbeiten, da leicht eine außerordentlich stürmische Reaktion unter starker Wärmeentwicklung einsetzt, die weitgehende Zersetzung zur Folge hat.

Man trägt in gut gekühltes, reines Pyridin (1 ccm) in kleinen Portionen 0,2 g o,p-Dinitrophenylpropiolsäuremethylester ein. Die Flüssigkeit nimmt schnell eine braungelbe Farbe an. Hebt man nach dem Eintragen der Substanz das Reaktionsgefäß aus dem Eis heraus, so tritt von selbst Erwärmung ein, die man möglichst durch gute Wasserkühlung dämpft. Die Reaktion ist in wenigen Minuten beendet. Beim Verdunsten der Pyridinlösung krystallisieren schöne gelbe, glänzende Blättchen aus, die bei 179—180° unter Zersetzung zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit schmelzen. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bildet der Nitroisatogensäureester goldgelbe, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 181°. Sie sind spielend leicht löslich in Benzol, sehr gut löslich in Pyridin, Alkohol und Eisessig (aus Alkohol gelbe Nädelchen).

Aus der Pyridinmutterlauge der gelben Krystalle scheiden sich kleine, grauweiße Kryställchen vom Zersetzungsp. 198° aus, die noch nicht näher untersucht worden sind.

Digitized by Google

4,412 mg gaben 7,74 mg CO_2 und 0,93 mg H_2O.[1])
3,606 mg „ 6,30 mg CO_2 „ 0,95 mg H_2O.
2,928 mg „ 0,302 ccm Stickgas bei 20° u. 741 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_8O_6N_2$	Gef.	
C	48,00	47,84	47,65
H	2,42	2,36	2,95
N	11,21	11,72	

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium,
im August 1915.

Nachtrag zu meiner IV. Abhandlung: Über die Einwirkung von Ozon auf organische Verbindungen;

von *C. Harries.*

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Kiel.]

(Eingelaufen am 7. Januar 1916.)

In der gemeinschaftlich mit H. Wagner[2]) veröffentlichten Untersuchung waren in einem Anhang die Nebenprodukte, welche bei der Reduktion des Cyclopentanons entstehen können, beschrieben worden. Es wurde ge-

[1]) Herrn Dr. H. Lieb in Graz sagen wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank für die Ausführung der in der vorliegenden Arbeit angegebenen Mikroanalysen.

[2]) Diese Annalen **410**, 36 (1915).

Digitized by Google

zeigt, daß sich dabei Cyclopentylcyclopentanol bildet, welches bei der Oxydation in Cyclopentylcyclopentanon übergeht und bei der Wasserabspaltung Cyclopentylcyclopenten liefert. Herr Wallach macht nun darauf aufmerksam, daß er das Cyclopentylcyclopentanon schon früher[1]) durch katalytische Reduktion von Cyclopentenylcyclopentanon erhalten habe und dieses dann zum Cyclopentylcyclopentanol weiter reduziert und durch Wasserabspaltung ebenfalls in das Cyclopentylcyclopenten übergeführt habe. Nach den optischen Eigenschaften zu urteilen, sind aber die beiden Kohlenwasserstoffe nicht ganz gleich, wahrscheinlich weil sie mit verschiedenen Mitteln zur Wasserabspaltung behandelt wurden.

Weiter sei nachgeholt, daß Herr J. v. Braun schon die Zersetzung des Hexamethylpentamethylendiammoniumhydroxyds durch die Wärme beschrieben hat.[2])

Dies ist uns zu unserem Bedauern entgangen. Bei dieser Reaktion hat er hauptsächlich das Tetramethyldiaminopentamethylen $(CH_3)_2N.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2$ erhalten, während mein Mitarbeiter Friedrich Düvel[3]) im Gegensatz dazu als Hauptprodukt nur das Dimethylaminopenten $(CH_3)_2N.CH_2.CH_2.CH_2.CH=CH_2$ beobachten konnte. Da leider Herr Düvel inzwischen gefallen ist, so wird der Grund für dieses verschiedene Verhalten des Tetramethylpentamethylendiammoniumhydroxyds bei der trocknen Destillation schwierig festzustellen sein. Ich vermute, daß der Unterschied darin liegt, daß Düvel die Reaktionsflüssigkeit im Vakuum bis zur Trocknis eingedampft und dann erst bei Atmosphärendruck weiter destilliert hat, während v. Braun von vornherein unter Atmosphärendruck arbeitete. Bestärkt werde ich in dieser Annahme durch die Beschreibung v. Brauns, der erwähnt, daß die Zersetzung des

[1]) Diese Annalen **389**, 179 (1912).
[2]) Diese Annalen **386**, 290 (1911).
[3]) Diese Annalen **410**, 55 (1915).

Digitized by Google

Diammoniumhydroxyds „noch lange bevor das Wasser sich verflüchtigt hat“ beginnt.

Immerhin liegt hier wieder einmal ein Beispiel vor, zu welch ungleichen Versuchsergebnissen bei einem so einfachen Vorgang, wie dem oben geschilderten, zwei an verschiedenen Orten arbeitende Chemiker gelangen können, während sie sicher beide recht haben.

(Geschlossen den 12. Februar 1916).

Digitized by Google

Über hylotrop-isomere Körperformen;

von *Karl Schaum*, *Karl Schaeling* und *Friedrich Klausing*.

[Dritte Abhandlung.]

[Mitteilung aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Giessen.][1])

(Eingelaufen am 18. August 1915.)

In zwei früheren Abhandlungen[2]) wurde versucht, eine Grenze zu ziehen zwischen physikalischer Isomerie (Polymorphismus) und chemischer Isomerie. Die überraschenden Ergebnisse, welche damals und bei späteren Versuchen[3]) an dem von Th. Zincke[4]) entdeckten Beispiel für monotropen Dimorphismus, dem Benzophenon, erhalten wurden, legten die Vermutung nahe, daß es sich bei diesem Stoff nicht um einen rein physikalisch-krystallographischen, sondern um einen „kryptochemischen" Polymorphismus handele. Die wichtigsten, zu dieser Auffassung führenden Tatsachen waren die folgenden:

1. Das metastabile Benzophenon ist aus wenig und kurz erhitztem, keimfreiem Schmelzfluß der stabilen Form bei spontaner Krystallisation oder beim Animpfen nur selten und nur in sehr unbeständiger Form zu erhalten.

2. Das metastabile Benzophenon entsteht um so leichter und ist um so beständiger, je höher und länger

---

[1]) Der größte Teil der Versuche wurde in der Photochemischen Abteilung des Physikalisch-chemischen Institutes zu *Leipzig*, ein anderer im Chemischen Institut zu *Marburg* ausgeführt. Zu den Abschnitten 1, 2a und b, 7 und 8 siehe die Marburger Diss. von K. Schaeling (1910); zu den Abschnitten 1, 2c und d, 3, 4, 5 und 6 die Giessener Diss. von F. Klausing (1915).

[2]) Diese Annalen **300**, 205 (1898); **308**, 18 (1899).

[3]) K. Schaum und F. Schoenbeck, Annalen der Physik (IV) 8, 652 (1902). F. Schoenbeck, Marburger Diss. 1901. K. Schaum, Chemiker-Ztg. **1910**, 417; **1914**, 257.

[4]) Diese Annalen **159**, 379 (1871).

Digitized by Google

der Schmelzfluß erhitzt war; die Geschwindigkeit der Abkühlung, die Beschaffenheit der Gefäßwände sowie der Gehalt an Fremdstoffen (z. B. Zersetzungsprodukten) ist dabei, wenn auch von nachweisbarem, so doch nicht von entscheidendem Einfluß.

3. Das metastabile Benzophenon (auch in seiner beständigsten Form) sowie sein Schmelzfluß werden beim Animpfen mit der stabilen Modifikation in diese übergeführt.

Aus diesen Ergebnissen darf man folgende Schlüsse ziehen:

1. Der Schmelzfluß der stabilen Form erleidet durch mehr oder weniger starke Erhitzung eine mehr oder weniger starke Veränderung, die bei niederen Temperaturen nicht oder nur langsam rückgängig wird.

2. Diese Veränderung ist, da sie durch Impfwirkung (mindestens teilweise) rückgängig gemacht werden kann, als Isomerisation zu deuten.

3. Der Grad der Veränderung in der Schmelze ist maßgebend für die Natur der metastabilen Krystalle; diese müssen also als Mischkrystalle aus wechselnden Mengen zweier (oder mehrerer) Komponenten angesehen werden.

Diese im Jahre 1910 von K. Schaum[1]) experimentell abgeleiteten Schlußfolgerungen erhalten ihre theoretische Deutung durch die inzwischen erschienenen umfassenden Untersuchungen von A. Smits[2]) und von G. Tammann[3]) über das Wesen des Polymorphismus.

Smits faßt den gesamten Polymorphismus chemisch auf und betrachtet die Schmelzflüsse polymorpher Formen demnach als binäre Systeme, die verschiedenen festen Formen als Mischkrystalle. Tammann nimmt an, daß

---

[1]) Chemiker-Ztg. **1910**, 417.

[2]) Zeitschr. phys. Chem. **76**, 421 (1911); **82**, 657; **84**, 250, 385 (1913); 88, 608, **89**, 257 (1914); **90**, 126 (1915).

[3]) Zeitschr. phys. Chem. **82**, 172; **83**, 728; **84**. 753 (1913).

Digitized by Google

auch unäre Flüssigkeiten verschiedene Modifikationen abscheiden, aber nur *eine* Krystallgruppe zu liefern vermögen; eine bestimmte Modifikation soll im ganzen Zustandsfeld des anisotropen Zustandes stabil, alle andern stets metastabil sein.

In der Tammannschen Zusammenstellung, der die Werte der Eötvösschen Konstante zugrunde liegen, findet sich das Benzophenon unter den Stoffen mit unärem Schmelzfluß angeführt und sollte demnach physikalische Polymorphie aufweisen. Unsere Versuche zeigen aber, daß seine Schmelze nicht unär und sein Polymorphismus chemischer Natur ist; die Eötvössche Konstante reicht also in diesem Falle zur Erkenntnis des assoziierten Charakters der Schmelze nicht aus.

Tammann[1]) gibt für die von uns untersuchten Benzophenonmodifikationen folgende Schmelzpunkte an:

für rhombisches (stabiles, α-) Benzophenon 48,1°;
für monoklines (metastabiles, β-) Benzophenon 26°;

außer diesen führen Tammann noch eine Form mit dem Schmelzp. 47°, W. A. Wahl[2]) eine andere mit dem Schmelzp. 51° an, beide haben wir nicht beobachtet, aber auch nicht gesucht. Wir fanden an mehrfach umkrystallisiertem Kahlbaumschen Benzophenon folgende Erstarrungspunkte:

für das stabile (rhombische, α-) Benzophenon 47,3° (höchster beobachteter Erstarrungspunkt);
für das metastabile (monokline, β-) Benzophenon 23,5° (niedrigster beobachteter Erstarrungspunkt).

Das stabile Benzophenon und seinen Schmelzfluß bezeichnen wir im folgenden der Einfachheit halber mit α-Form und α-Schmelze, das metastabile Benzophenon mit β-Form usw.

Die oben gezogenen Schlüsse mußten durch Untersuchungen über die physikalischen Konstanten der α- und

[1]) Krystallisieren und Schmelzen, S. 105, 229, Leipzig 1903.
[2]) Zentralbl. 1913, I, 813.

Digitized by Google

der β-Schmelzen bzw. -Lösungen kontrolliert werden. Sodann war festzustellen, ob sich ein Temperatur-Konzentrationsdiagramm ermitteln läßt; ferner waren die Bedingungen für das Entstehen der β-Form aus Schmelzen und Lösungen eingehender festzustellen, und schließlich sollte versucht werden, die chemische Natur der vorliegenden Isomerie aufzuklären. Leider sind die Versuche infolge des Kriegsausbruches noch nicht vollendet worden; da sie aber vorläufig nicht fortgesetzt werden können, sollen die bis jetzt vorliegenden Ergebnisse, die bereits wichtige Aufschlüsse geben, im nachstehenden mitgeteilt werden.

1. Die Darstellung beständigen krystallisierten β-Benzophenons.

In sorgfältig gereinigte Reagenzgläser werden etwa 2 ccm α-Schmelze gebracht; die zugeschmolzenen Gefäße werden etwa $^3/_4$ Stunden im Luftbad auf 220° erhitzt und dann nach (nicht plötzlicher) Abkühlung auf Zimmertemperatur in Äther-Kohlensäure gestellt. Etwa 80 Proz. der Proben liefern dabei wasserhelle β-Krystalle von großer Beständigkeit; sie sind fast unempfindlich gegen Druck und Zerreiben und lassen sich ein Jahr und länger unverändert aufbewahren. Ein Überschreiten der Erhitzungstemperatur von 220° begünstigt die Bildung und die Beständigkeit der β-Form noch mehr, führt aber zu merklicher Zersetzung unter Bräunung der Schmelze.

Das Herausnehmen der β-Krystalle aus den geöffneten Gefäßen muß in einem völlig „keimfreien" Raume erfolgen; auch muß darauf geachtet werden, daß Kleidungsstücke, Haarwuchs und Hände (für letztere kräftige Alkoholspülung!) frei von α-Keimen sind. Die zur Verwendung kommenden Gefäße werden am besten nach Reinigung durch heißen Wasserdampf auf etwa 250° erhitzt oder einige Tage mit Chromsäurelösung behandelt, dann mit Wasser und Alkohol gespült und im Trockenschrank getrocknet; Trockentücher sind gefährlich; Ge-

Digitized by Google

fäße, die einmal stabile Krystalle enthielten, verwendet man am besten nicht für Versuche mit der β-Form und ihrer Schmelze.

Das Entfernen der β-Krystalle aus den Reagenzgläsern erfolgt am leichtesten in der Weise, daß man einen schwach erwärmten Platindraht in die Krystallmasse einführt, diese durch Einstellen in Eis wieder ganz gefrieren läßt, dann das Gefäß mit der Hand erwärmt und die infolge beginnender Schmelzung gelockerte Krystallmasse mit dem Draht heraushebt.

2. Vergleichende Untersuchungen über physikalische Konstanten an Schmelzen und Lösungen des α- und des β-Benzophenons.

Da das durch hohes Erhitzen hergestellte β-Benzophenon Spuren von Zersetzungsprodukten enthält und aus Gründen, die dem Abschnitt 4 zu entnehmen sind, sich nicht gut umkrystallisieren läßt, wurden die vergleichenden Messungen der physikalischen Konstanten zunächst an α- und β-Proben mit gleicher Vorgeschichte ausgeführt: zuerst wurde die betreffende Konstante an der β-Schmelze gemessen, diese dann durch Animpfen in α-Krystalle übergeführt und darauf an deren Schmelzfluß die Vergleichsbestimmung jener Konstanten vorgenommen. Da es sich um die scharfe Differenzierung zweier nicht völlig einheitlicher Stoffe, nicht um die Ermittlung physikochemisch interessanter Konstanten handelt, führen wir im wesentlichen nur die direkt abgelesenen, nicht irgendwelche abgeleiteten Größen an.

a) *Refraktion.* Die Messungen wurden mit dem heizbaren Refraktometer nach Pulfrich, Neukonstruktion 1895, ausgeführt, und zwar für die Linien $C = H_\alpha$ und $F = H_\beta$ zwischen 70° und 40° (eine weitere Unterkühlung der α-Schmelze im Refraktometergefäß gelingt kaum). In der Tabelle 1 sind vornehmlich nur die abgelesenen Austrittswinkel mitgeteilt.

Digitized by Google

Tabelle 1.

Austrittswinkel am Refraktometer.

t^0	i_α α-Schmelze	i_α β-Schmelze	Δ	i_β α-Schmelze	i_β β-Schmelze	Δ
70,5	47° 14′	47° 26′	+ 12′	47° 59′	48° 12′	+ 13′
70,2	47 12	47 24	+ 12	47 57	48 10	+ 13
61,8	46 30	46 42	+ 12	47 10	47 24	+ 14
59,0	46 19	46 28	+ 9	46 58	47 08	+ 8
55,0	46 00	46 07	+ 7	46 37	46 45	+ 8
53,8	45 52	46 01	+ 9	46 29	46 39	+ 10
49,5	45 29	45 39	+ 10	46 05	46 16	+ 11
45,0	45 07	45 17	+ 10	45 41	45 53	+ 12
40,6	44 45	44 54	+ 9	45 17	45 28	+ 11

t^0	$i_\beta - i_\alpha$ α-Schmelze	$i_\beta - i_\alpha$ β-Schmelze	Δ
70,5	45′	46′	+ 1′
70,2	45	46	+ 1
61,8	40	42	+ 2
59,0	39	40	+ 1
55,0	37	38	+ 1
53,8	37	38	+ 1
49,5	36	37	+ 1
45,0	34	36	+ 2
40,6	32	34	+ 2

Brechungsindices.

	t^0	α-Schmelze	β-Schmelze	Δ
n_C	70,5	1,57731	1,57620	0,00111
	40,6	1,59097	1,59015	0,00082
n_F	70,5	1,60283	1,60166	0,00117
	40,6	1,61743	1,61635	0,00108

Die in der Tabelle 1 angeführten Vergleichszahlen beweisen die Verschiedenheit der α- und der β-Schmelze.

Refraktometrische Messungen an α- und β-Schmelzen

Digitized by Google

sind auch von J. F. Eykman[1]) sowie von K. Auwers und F. Eisenlohr[2]) ausgeführt worden. Die Bestimmungen wurden aber an jeder der Schmelzen nur bei *einer* Temperatur ausgeführt, und diese Beobachtungstemperaturen waren nicht die gleichen, so daß sich ein direkter oder interpolatorischer Vergleich der Refraktionen für beide Schmelzen nicht ableiten läßt.

b). Innere Reibung. Die Ermittlung der Durchlaufzeiten geschah mit Hilfe der Ostwaldschen Capillare. Die Schmelzen wurden, um kleine Fremdkörperpartikelchen, die bei der hohen Erhitzung entstehen, völlig zu entfernen, durch Watte filtriert. Da die Verschiedenheiten sehr klein sind, mußten die Versuche mit großer Sorgfalt ausgeführt werden; besonders war darauf zu achten, daß beim Animpfen keinerlei Lageänderung des Rohres eintrat. Die Tabelle 2 enthält die gewonnenen Resultate. Die einzelnen bei einer bestimmten Temperatur ausgeführten Messungsreihen wurden mittels verschiedener Gefäße vorgenommen.

Tabelle 2.

Durchlaufzeiten.

$t = 76{,}5^0$		$t = 62{,}0^0$	
α-Schmelze	β-Schmelze	α-Schmelze	β-Schmelze
Min. Sek.	Min. Sek.	Min. Sek.	Min. Sek.
1 36,2	1 35,0		
1 36,0	1 35,0		
1 36,0	1 35,0	2 14,6	2 13,6
1 36,0	1 35,0	2 14,4	2 13,8
1 36,2	1 35,4	2 14,4	2 13,6
1 36,2	1 35,2	2 14,6	2 13,6
1 36,2	1 35,0	2 14,4	2 13,6
Mittel 1 36,1	1 35,1	Mittel 2 14,4	2 13,6
$\Delta = + 1{,}0$		$\Delta = + 0{,}8$	

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**, 189 (1895).

[2]) Journ. prakt. Chem. **84**, 70 (1911). Die genannten Forscher fanden für die α-Schmelze bei 45,2° $n_C = 1{,}58932$; $n_F = 1{,}61615$; für die β-Schmelze bei 20,4° $n_C = 1{,}59836$; $n_F = 1{,}62519$.

Digitized by Google

Fortsetzung.

$t = 76{,}5°$				$t = 62{,}0°$	
α-Schmelze		β-Schmelze		α-Schmelze	β-Schmelze
Min.	Sek.	Min.	Sek.	Min. Sek.	Min. Sek.
2	41,2	2	40,2		
2	41,4	2	40,4		
2	41,6	2	40,2	6 1,4	5 59,8
2	41,4	2	40,4	6 1,0	5 59,8
2	41,4	2	40,4	6 1,0	5 59,6
2	41,2	2	40,4	6 1,2	5 59,8
2	41,8	2	40,6	6 1,4	—
2	41,4	2	40,2	6 1,4	—
	—	2	40,4	6 1,2	—
Mittel 2	41,4	2	40,4	Mittel 6 1,2	5 59,8
	$\Delta = +1{,}0$			$\Delta = +1{,}4$	
4	14,4	4	12,6		
4	14,0	4	12,6		
4	14,0	4	12,8		
4	14,0	4	12,8		
4	14,0	4	12,8		
4	14,0	4	12,6		
4	14,2	4	12,8		
4	14,2	4	12,8		
Mittel 4	14,1	4	12 8		
	$\Delta = +1{,}3$				

Auch diese Zahlen beweisen die Verschiedenheit der beiden Schmelzflüsse.

c) *Spektrale Absorption der Schmelzflüsse.* Die Untersuchungen wurden mit Hilfe eines großen Hilgerschen Quarzspektrographen ausgeführt; um Entwicklungs- und Plattenfehler möglichst unschädlich zu machen, wurden bei jeder Versuchsreihe die Spektren der α- und der β-Form auf *eine* Platte aufgenommen. Als Lichtquelle diente ein Eisenbogen, der bei 40 Volt mit 6 Amp. brannte. Die Spektren wurden nach der Hartley-Balyschen Methode[1]) ausgewertet.

Als Absorptionsgefäß verwendeten wir zunächst eine Vorrichtung, welche uns Herr Privatdozent Dr. Konrad

[1]) S. z. B. H. Ley, Farbe u. Konstitution, S. 218ff. Leipzig 1911.

Digitized by Google

Schaefer in *Leipzig* freundlichst überlassen hatte: eine Zeisssche Quarzküvette mit veränderlicher (bis auf 0,001 mm herabgehender) lichter Weite. Wegen der außerordentlichen Schwierigkeiten, die sich dem Keimfreimachen dieses Apparates entgegenstellten, verwendeten wir später einen Zeissschen Kardioidkondensor. Die Heizung des Gefäßes geschah durch die in Fig. 1 abgebildete Vorrichtung, welche in der Werkstatt des Physikalisch-chemischen Instituts zu *Leipzig* hergestellt worden war. Zwei ineinander gelötete Messingröhren dienen als Heizmantel; bei *a* strömt das aus einem Thermostaten kommende warme Wasser ein, bei *b* heraus. Die Reguliervorrichtung des Thermostaten erlaubte die gewünschten Temperaturen mit großer Konstanz einzustellen.

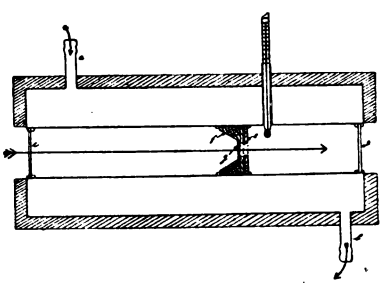


Fig. 1.

Die Bewegung des Wassers geschah mittels einer Lutherschen Zirkulationspumpe. *c* und *d* sind Quarzplatten, welche die Entstehung eines Luftzuges verhindern; *g* ist die Quarzkammer, *f* ihre Fassung, *e* eine Blende; Kammer, Blende und abschließende Quarzplatten wurden durch Anschläge und Spannringe festgehalten. Ein in nächster Nähe der Kammer angebrachtes Thermometer gestattete die genaue Kontrolle der Versuchstemperatur. Der ganze Apparat war mit Filz umkleidet und auf ein Holzgestell gesetzt; der Lichtdurchtritt erfolgte im Sinne des Pfeils. Die Belichtungsdauer betrug unter Verwendung eines kleinen Quarzkondensators bei freiem Eisenbogen 3″, bei eingeschalteter Kammer je nach der Schichtdicke bis zu mehreren Minuten.

An den beiden Benzophenonschmelzen war kein Unterschied in der spektralen Durchlässigkeit festzu-

Digitized by Google

stellen, was wohl darauf zurückzuführen ist, d aß die Absorption bei der Schichtdicke 0,001 mm bereits zu beträchtlich ist, um bei der angewendeten Methode und Lichtquelle die zu erwartenden feinen Unterschiede erkennen zu lassen. Diese Auffassung wird durch die Ergebnisse des nächsten Absatzes bestätigt.

d) Spektrale Absorption der Lösungen. Wenn auch die spektroskopischen Vergleichungen der Schmelzen kein Ergebnis geliefert hatten, so war doch wegen der einfacheren Verhältnisse bei gelösten Stoffen eine Untersuchung an Lösungen nicht aussichtslos.

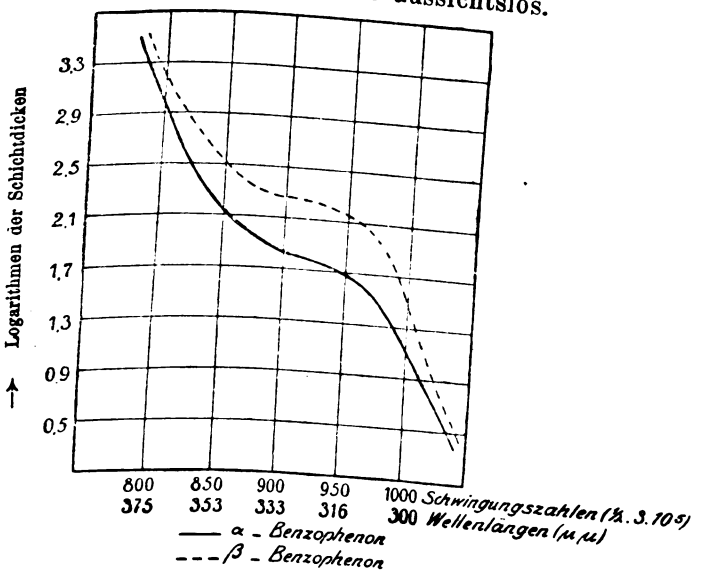


Fig. 2.

1. Untersuchungen nach dem Hartley-Balyschen Verfahren. Die verwendeten alkoholischen Lösungen waren $\frac{n}{10}$, $\frac{n}{100}$ und $\frac{n}{1000}$. Zuerst wurde auf mehreren Platten eine Reihe von Absorptionsspektren bei veränderter Konzentration und Schichtdicke an frisch bereiteten Lösungen des β-Benzophenons aufgenommen; dann wurden auf die nämlichen Platten unter entsprechenden Be-

Digitized by Google

dingungen die Spektren der gelösten α-Form photographiert. Die Belichtungszeit betrug unter Verwendung der oben besprochenen Hilfsmittel stets 3″. Um die Abhängigkeit der Endabsorption von der Menge durchstrahlter Substanz übersichtlich graphisch darzustellen, wurden, wie üblich, alle Schichtdickenwerte auf die Konzentration $\frac{n}{1000}$ umgerechnet. Die Ergebnisse sind in Fig. 2 dargestellt. In alkoholischer Lösung scheint also das β-Benzophenon durchlässiger zu sein als die α-Form. Da aber bei Verwendung einer bestimmten Probe von β-Benzophenon eine mit den für die α-Form geltenden Werten übereinstimmende Kurve erhalten wurde (die Erklärung dafür dürfte in dem auf S. 186 Gesagten zu suchen sein), war es notwendig, auf einem noch zuverlässigeren Weg die optische Verschiedenheit der Lösungen zu erweisen.

2. Untersuchungen nach dem Victor Henrischen Verfahren.[1]) Diese Methode ist der Baly-Hartleyschen in mancher Hinsicht überlegen, vornehmlich dadurch, daß nicht Schwellenwerte aufgesucht, sondern photometrische Vergleichungen an benachbarten Feldern ausgeführt werden und somit Platten- und Entwicklungsfehler kaum Einfluß haben können. Das Verfahren ist das folgende: Man belichtet bei gleichbleibender Schichtdicke mehrere Male abwechselnd t'' lang durch reines Lösungsmittel und t_1'', t_2'', t_3''... lang durch Lösung; das Verfahren wird für mehrere Konzentrationen c_1, c_2, c_3... durchgeführt. Dann untersucht man, bei welcher Wellenlänge je zwei aneinander grenzende Spektren von Lösungsmittel bzw. Lösung gleiche Schwärzung aufweisen. Ist das für zwei Spektren mit den Expositionszeiten t bzw. t' bei der Wellenlänge λ der Fall, so gilt für die von dem Lösungsmittel bzw. von der Lösung durchgelassenen Strahlungen J_λ bzw. J_λ' die Schwarzschildsche Formel

$$\frac{J_\lambda}{J_\lambda'} = \left(\frac{t'}{t}\right)^p,$$

[1]) S. dazu V. Henri, Physikal. Zeitschr. 14, 515 (1913).

Digitized by Google

in der p eine von der Plattensorte u. a. abhängige Konstante bedeutet.

Die molare Extinktionskonstante ε_λ ist durch die Lambert-Beersche Gleichung

$$\frac{J_\lambda}{J_\lambda'} = 10^{\varepsilon_\lambda c d}$$

gegeben, in der J_λ die Intensität der nur durch Gefäß und Lösungsmittel, J_λ' die Intensität der außerdem auch noch durch den gelösten Stoff geschwächten Strahlung, c die molare Konzentration und d die Schichtdicke bedeuten.

Es ergibt sich also

$$\frac{J_\lambda}{J_\lambda'} = 10^{\varepsilon_\lambda c d} = \left(\frac{t'}{t}\right)^p.$$

Da es uns nicht auf die absoluten Werte von ε_λ, sondern nur auf die Gewinnung von Vergleichszahlen ankam, durften wir auf die Ermittlung der Schwarzschildschen Konstanten p verzichten und setzten

$$\varepsilon_\lambda' = \frac{\log t' - \log t}{cd}.$$

Die verwendeten Lösungen waren $\frac{n}{10}$, $\frac{n}{100}$ und $\frac{n}{1000}$; die Schichtdicke stets 1 cm. Als Lichtquelle diente ein Eisenfunken; der Primärstrom von 110 Volt und 4 Amp. wurde mittels eines Quecksilberunterbrechers und eines großen Klingelfussschen Induktoriums unter Anwendung eines größeren Flaschenkondensators auf etwa 10000 Volt umgeformt. Die Belichtungszeit für das Lösungsmittel betrug stets 5″, die für die oben genannten Lösungen 160, 80, 40, 20 und 10″. Die Vergleichung der Schwärzung geschah unter Zuhilfenahme einer Lupe.

Wie die Kurven in Fig. 3 erkennen lassen, ergibt sich auch nach der Henrischen Methode die gleiche Verschiedenheit für die Lösungen, welche nach dem Verfahren von Hartley-Baly gefunden war; die größten Differenzen im spektralen Verhalten der Lösungen liegen zwischen den Wellenlängen etwa 300 und 350 $\mu\mu$. Da-

Digitized by Google

mit ist erwiesen, daß auch die Lösungen von α- und β-Benzophenon verschieden sind.

Was den Charakter der spektralen Absorption des Benzophenons anbetrifft, so sei darauf hingewiesen, daß dieser Stoff bereits früher von H. Stobbe[1]) und von J. E. Purvis und N. P. Mc Cleland[2]) untersucht worden

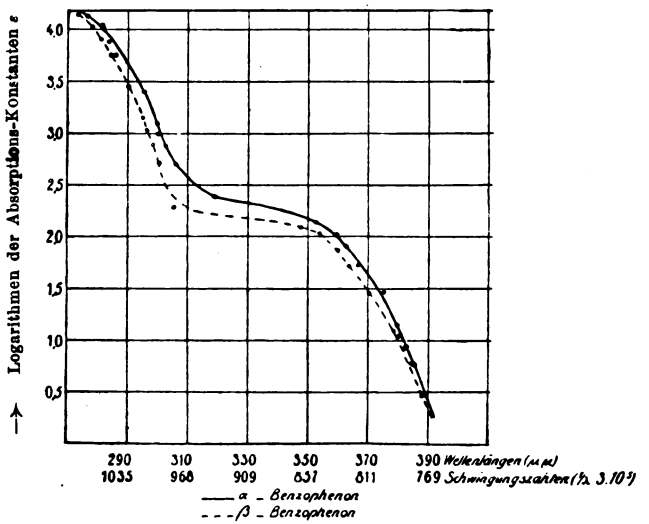


Fig. 3.

ist. Unsere Resultate stimmen mit den Angaben Stobbes gut überein. Die von uns an $\frac{n}{1000}$- und $\frac{n}{10000}$-Lösungen gewonnenen Spektren zeigten auch das Band im kurzwelligen Ultraviolett, das beim β-Benzophenon etwas flacher ist, als bei der α-Form. Für eine Auswertung nach Henri war dieser Teil der Spektren nicht ausreichend; es sollen zu diesem Zweck Versuche an $10^{-5}n$- und $10^{-6}n$-Lösungen angestellt werden.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1481 (1911).
[2]) Journ. Chem. Soc. **101**, 1514 (1912).

Digitized by Google

3. Der Zustand in Schmelzen des α- und des β-Benzophenons. Das Temperatur-Konzentrationsdiagramm.

Die refraktometrischen, viscosimetrischen und spektroskopischen Untersuchungen haben die Verschiedenheit von frischbereiteten Schmelzen und Lösungen der beiden Benzophenonformen nachgewiesen; diese Formen müssen also als chemisch isomer angesehen und der „Polymorphismus" des Benzophenons zur Gleichgewichtsisomeriegerechnet werden. Da die beobachteten Unterschiede in den Zahlenwerten für die α- und die β-Schmelzen bzw. für die α- und β-Lösungen sehr klein sind, entsteht die Frage, ob diese Systeme nahezu die gleiche Zusammensetzung hatten, oder ob die beiden Isomeren sich physikalisch außerordentlich nahe stehen.

Eine nahezu gleiche Zusammensetzung würden die untersuchten α- und β-Systeme gehabt haben, wenn der Gleichgewichtszustand bei niederen Temperaturen schnell erreicht würde; das ist aber offenbar nicht der Fall, wie die Notwendigkeit sehr langdauernder Einhaltung der ungefähren Schmelztemperatur des α-Benzophenons zur Erzielung von β-Krystallen[1]) und ferner die erhebliche Zeit andauernde Konstanz der Erstarrungspunkte, welche die Ermittlung des Erstarrungsdiagramms gestattet, beweisen; einen „natürlichen" Erstarrungspunkt haben wir nicht beobachten können. Auch in Lösungen geht die Umwandlung offenbar langsam vor sich (vgl. Abschnitt 4). Es ist aber, wie im Abschnitt 6 gezeigt werden wird, möglich, die Umwandlungsgeschwindigkeit katalytisch zu beschleunigen.

Eine ähnliche Zusammensetzung jener Systeme könnte andererseits dadurch bedingt sein, daß die α- und die β-Krystalle, die (wie bereits gesagt wurde und noch näher gezeigt werden wird) Mischkrystalle darstellen, sich in ihrer Zusammensetzung relativ nahestehen und

---

[1]) S. S. 182; vgl. auch K. Schaum u. F. Schoenbeck, a. a. O.

Digitized by Google

somit Schmelzen usw. von nicht sehr verschiedenem Konzentrationsverhältnis geben könnten (s. S. 182ff).

Diese Auffassung, für die in der Tat mancherlei unten noch zu erörternde Umstände sprechen, soll später durch Versuche über fraktionierte Krystallisation geprüft werden.

Nach der Feststellung des chemischen Charakters der Benzophenondimorphie beabsichtigten wir zunächst das *Temperatur-Konzentrationsdiagramm* der isomeren Formen zu ermitteln.

Um vorerst das Verhalten von Mischungen aus α- und β-Schmelze beim Erstarren übersehen zu können, wurde in den einen Schenkel eines ⅄-förmigen Gefäßes eine gewogene Menge von β-Schmelze, in den anderen eine gewogene Menge von α-Krystallen eingeführt. Das abgeschmolzene Gefäß wurde in ein Wasserbad von 55° eingestellt, nach völliger Schmelzung der α-Krystalle umgedreht und dann nach guter Mischung der Schmelzen in Äther-Kohlensäure gebracht. Es ergab sich, daß bei einem Zusatz von etwa 2,5 Proz. α-Form an bei der Krystallisation stets die α-Modifikation entsteht; blieb der Zusatz unter diesem Betrag, so wurde jedesmal die β-Modifikation erhalten.

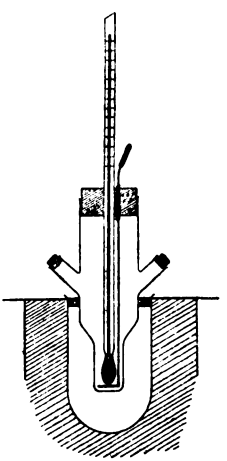


Fig. 4.

Nach diesen orientierenden Versuchen wurde die Feststellung des Temperatur-Konzentrationsdiagramms in Angriff genommen. Da das β-Benzophenon in so großen Mengen, wie sie zur Ausführung der Messungen mit Hilfe eines gewöhnlichen Beckmann-Gefäßes nötig sind, wenig haltbar ist, da ferner ein Verschmieren der Gefäßwand durch den Rührer vermieden werden muß, weil sonst leicht Impfwirkungen eintreten (besonders von dem Einführungsstutzen aus), haben wir ein Gefäß von der in Fig. 4 abgebildeten Form verwendet.

Digitized by Google

Der eine Ansatzstutzen diente nur zur Einführung von α-, der andere nur zum Einbringen von β-Benzophenon. Als Rührer erwies sich ein dicker Silberdraht am geeignetsten.

Das Gefäß wurde zunächst mit einer gewogenen Menge metastabilen Benzophenons beschickt, dessen Gefrierpunkt ermittelt wurde. Dann stellten wir das Gefäß in ein Bad von 55° und trugen eine abgewogene Menge von α-Krystallen ein; in einem Bad von etwa 22° erfolgte dann unter Verwendung eines Luftmantels die Bestimmung des Gefrierpunktes. Da das β-Benzophenon bei diesen Temperaturen nicht freiwillig auskrystallisiert, war es nötig, die Schmelze mittels eines kleinen, an einem Platindraht befindlichen β-Krystalls anzuimpfen. War nach einer gewissen Anzahl von Eintragungen Krystallisation zur α-Form eingetreten, so wurde bei einigen Versuchsreihen nunmehr der Gefrierpunkt nach Zugabe wechselnder Mengen von β-Benzophenon ermittelt; zu anderen Reihen wurde frisch umkrystallisiertes α-Benzophenon verwendet. Dabei zeigte sich die bemerkenswerte Tatsache, daß β-Krystalle bei der Berührung mit α-Schmelzfluß eine Umwandlung in α-Krystalle erleiden können. Wir mußten deshalb das β-Benzophenon in Form seiner Schmelze eintragen. Die Ermittlung des Gefrierpunktes erfolgte wie oben, aber ohne Animpfen, bei einer Badtemperatur von etwa 45°.

Um die für die einzelnen Bestimmungen geeigneten Badtemperaturen genau einhalten zu können, brachten wir den Apparat in (gläserne) Thermostaten mit entsprechenden Temperaturen. Das Rühren erfolgte durch Luthersche Rührer, die Temperatureinstellung durch Toluolregulatoren. Der Thermostat für etwa 45° war mit selbsttätigem Wasserzu- und -ablauf versehen. Der Thermostat für etwa 22° wurde durch Erwärmung und gleichzeitige Kühlung mit Leitungswasser konstant gehalten. Die Beobachtungsdaten sind in Tab. 3 eingetragen.

Digitized by Google

Tabelle 3.

Ermittlung der Erstarrungskurve.

Ausgangssubstanz: β-Schmelze.

	gr β-Schmelze	gr α-Krystalle, eingeführte Gesamtmenge	% α-Form	Angeimpft bei t^0	Erstarrungspunkt t^0
I.	3,0240	—	—	21,8	23,50
		0,0160	0,5	21,8	23,70
II.	2,7610	—	0,1 (intrapol.)	22,0	23,52
		0,0210	0,9	22,3	23,82
		0,0280	1,1	21,8	23,97
		0,0410	1,6	21,8	23,98
		0.0550	2,1	21,4	24,02
		0,0690	2,5	21,8	24,05
		0,1055	3,8	21,9	24,05
		0,1720	6,0	freiwillige Bildung von α-Krystallen	—
III.	3,0455	—	1,2 (intrapol.)	21,6	23,92
		0,0270	2,0	21,6	24,10
		0,0345	2,3	21,6	24,10
		0,0590	3,1	21,8	24,13
		0,0690	3,4	21,8	24,15
		0,0930	4,2	21,8	24,20
		0,1030	4,5	freiwillige Bildung von α-Krystallen	(47,08)
IV.	2,9500	—	2,6 (intrapol.)	21,8	24,15
		0,0130	3,0	21,8	24,20
		0,0235	3,4	21,8	24,22
		0,0690	4,9	freiwillige Bildung von α-Krystallen	(47,26)

Digitized by Google

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Ausgangssubstanz: α-Schmelze.

	gr α-Schmelze	gr β-Schmelze, eingeführte Gesamtmenge	% β-Form	Erstarrungspunkt t^0
V.[1])	3,1485	—	—	47,08
		0,1215	3,7	47,16
		0,9010	22,2	47,11
		2,2785	42,0	47,16
		3,5210	63,5	47,06
VI.[1])	3,0190	—	—	47,26
		0,7120	19,1	47,21
		2,3040	43,3	47,21
VII.	3,2490	—	—	46,96
		1,2975	28,6	46,88
		2,7555	45,9	46,86

Die Tab. 3 zeigt zunächst die bemerkenswerte Tatsache, daß der Erstarrungspunkt der verschiedenen β-Präparate variiert, was darauf zurückzuführen ist, daß wegen geringfügiger Unterschiede im Darstellungsverfahren (vielleicht auch infolge wechselnder katalytischer Einflüsse der Gefäßwände, s. S. 182) die Zusammensetzung der Schmelze nicht ganz identisch ist. Die weiteren in der Tab. 3 niedergelegten Resultate lassen sich am besten an der Hand des aus ihnen konstruierten Erstarrungsdiagramms übersehen. Bei der Zeichnung der β-Seite in Fig. 5 wurde der Einfachheit halber angenommen, daß der Erstarrungspunkt (E.-P.) 23,50° der reinen β-Form entspricht und daß die Schmelzen mit dem E.-P. 23,52°, 23,92° bzw. 24,15° gewisse Mengen von α-Benzophenon enthalten, die durch Intrapolation geschätzt wurden, so daß ein annäherndes Zusammenrücken der Teilkurven mög-

[1]) Die Versuchsreihen V und VI sind Fortsetzungen der Reihen III und IV.

Digitized by Google

lich war. Wenn auch kein eindeutiges Kurvenbild zu gewinnen ist (viele Punkte gehören wegen der Versuchsschwierigkeiten offenbar dem Heterogenitätsgebiet an), so beweist doch die Erhöhung des E.-P. bei gesteigertem Zusatz von α-Form, daß sich aus der β-Schmelze Mischkrystalle abscheiden, die an α-Benzophenon reicher sind, als die mit ihnen koexistierende Schmelze.

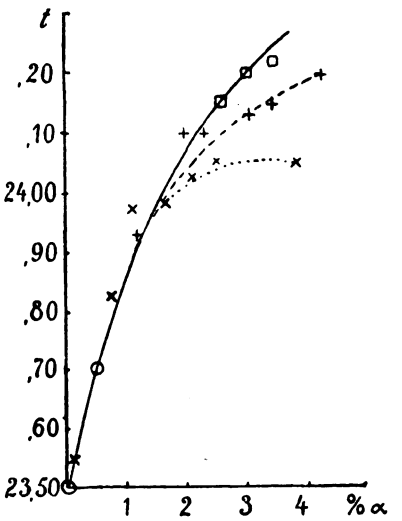


Fig. 5.

Zum Beweis für die Mischkrystallnatur der β-Form sei noch besonders darauf hingewiesen, daß die „kritische Menge" des zu ihrer Schmelze hinzugefügten α-Schmelzflusses, welche spontane stabile Krystallisation erzwingt, um so kleiner ist, je höher der Erstarrungspunkt der β-Form liegt, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

E. P.	Erstarrt metastabil bei Zusatz von	stabil
der β-Form	% α	% α
23,52°	3,8	6,2
23,92	3,3	3,8
24,15	0,8	2,4

Der sehr verschiedene Beständigkeitsgrad der krystallisierten β-Präparate verschiedener Herkunft (s. S. 161) ist überhaupt nur verständlich, wenn man annimmt, daß die ganz beständigen β-Krystalle relativ wenig α-Molekeln enthalten, die ganz unbeständigen (die schon während ihres Wachstums eine Umwandlung erleiden) dagegen so stark in bezug auf α-Molekeln übersättigt

Digitized by Google

sind, daß freiwillige „Umwandlung“ oder „Entmischung“ eintritt (vgl. dazu S. 185).

Sehr merkwürdig ist die α-Seite des Erstarrungsdiagramms; wie man aus Tab. 3 und der mit wechselndem Maßstab gezeichneten Fig. 6 sieht, bleibt der Er-

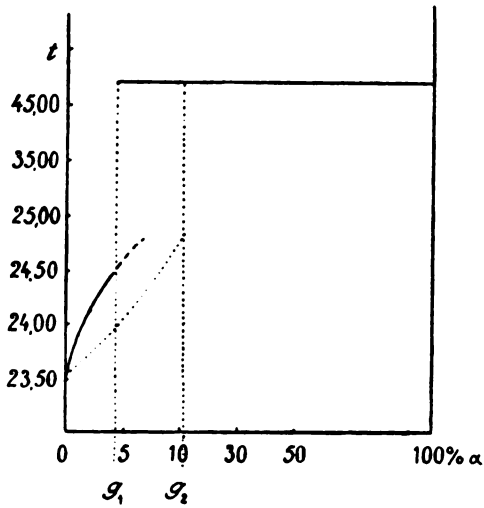


Fig. 6.

starrungspunkt für Mischungen bis zur Zusammensetzung etwa 5 Proz. α + 95 Proz. β nahezu auf dem Wert des E.-P. der reinen α-Form. Das könnte so gedeutet werden, daß beim Zusatz einer bestimmten Menge von β-Form zur α-Schmelze die Dampfdruckerniedrigung für die krystallisierte und die flüssige Phase nahezu gleich, bzw. daß die Zusammensetzung der koexistierenden krystallisierten und flüssigen Phasen fast identisch ist.

Wir haben auch versucht, die Schmelzkurven durch Ermittlung der Krystallisations- bzw. Schmelzungsintervalle festzulegen, doch lieferten die uns zur Verfügung stehenden thermometrischen usw. Hilfsmittel zu wenig genaue Abkühlungs- bzw. Aufwärmungskurven. Erst wenn diese Lücke ausgefüllt ist und Versuche über fraktionierte Krystallisation sowie über die Dynamik des Vor-

Digitized by Google

gangs $\alpha \rightleftarrows \beta$ vorliegen, kann eine eingehende Erörterung des Temperatur-Konzentrationsdiagramms erfolgen. Trotzdem mag es an dieser Stelle gestattet sein, einige unverbindliche Vermutungen über das Diagramm zu äußern.

Die Zusammensetzung eines bestimmten krystallisierten Benzophenonpräparates wird in erster Linie abhängen von der Zusammensetzung des Systems, aus der es sich abgeschieden hat (also von dessen Vorgeschichte), aber auch, wenigstens was die β-Modifikation anbetrifft, von der Krystallisationsgeschwindigkeit (in allerdings geringem Grade). Bei fraktionierter Krystallisation sind natürlich ganz besonders noch die „Ordnungszahl" der Fraktion und das Mengenverhältnis Krystall : Mutterlauge maßgebend. Wegen der vorläufigen Unbekanntheit der absoluten Zusammensetzung der angewendeten Benzophenonpräparate können wir natürlich gar nicht angeben, an welcher Stelle im Diagramm Fig. 6 tatsächlich der Sprung (oder Knick) der Erstarrungskurve liegt; dieser bzw. die durch ihn gehende, das α- und das β-Gebiet trennende Grenzordinate G_1 kann ein ganz erhebliches Stück weiter rechts liegen; allzu nahe an der α-Ordinate dürfte sie allerdings kaum zu suchen sein, da sich sonst für reines β-Benzophenon ein abnorm niedriger Schmelzpunkt ergeben würde.

Da die Lage der Schmelzkurve (vornehmlich für die β-Form) nicht bekannt ist, hat man zunächst keinen Überblick über den Betrag der beim Erstarren bzw. Schmelzen möglichen Änderungen in der Zusammensetzung; man muß also die Möglichkeit in Betracht ziehen, daß die Umwandlung β-Krystalle $\rightarrow$ β-Schmelze $\rightarrow$ α-Krystalle ohne übermäßig große Änderung in der Zusammensetzung vor sich geht, was die geringen beobachteten Unterschiede im physikalischen Verhalten der untersuchten α- bzw. β-Schmelzen erklären würde.

Alle bisher erhaltenen β-Schmelzen werden durch Animpfen mit einem α-Keim sofort in α-Mischkrystalle übergeführt; das legt die Vermutung nahe, daß die unter-

Digitized by Google

suchten β-Schmelzen gar nicht dem wahren β-Gebiet, sondern einem zwischen den Ordinaten G_1 und G_2 (Fig. 6) eingeschlossenen „labilen“ β-Gebiet, also eigentlich dem α-Gebiet, angehören.

Um eine genauere Vorstellung von der Lage der Gleichgewichtslinie im Temperatur-Konzentrationsdiagramm zu bekommen, wurden die von K. Schaum und Fr. Schoenbeck[1]) angestellten statistischen Ermittlungen über die Bildungsbedingungen für die β-Krystalle erweitert. Derartige statistische Feststellungen leiden, wie in früheren Abhandlungen gezeigt worden ist, unter dem Einfluß der Gefäßwände; „kritische“ Stellen verschieben entweder die Metastabilitätsgrenze oder beeinflussen katalytisch die Umwandlungsgeschwindigkeit, wie aus der Tatsache hervorgeht, daß oft von einer größeren Reihe ganz gleich behandelter Proben ein Teil stabil, ein anderer metastabil erstarrt und ein dritter flüssig bleibt, ja, daß sogar in *einer* Probe bisweilen an getrennten Stellen α- und β-Krystalle gleichzeitig auftreten. Große Neigung zur Unterkühlung beweist beim Benzophenon, daß die Schmelze relativ reich an β-Form ist. Durch frühere Versuche[2]) war festgestellt worden, daß durch mehrstündiges Erhitzen der α-Schmelze auf 50—52° die Bildung von β-Krystallen äußerst geringer Beständigkeit erzielt werden kann. Es mußte nun festgestellt werden, ob bei noch längerer Erwärmung der Beständigkeitsgrad der β-Krystalle erhöht werden kann, und ob die Umwandlung $\alpha \rightarrow \beta$ bei niederen Temperaturen wieder teilweise rückgängig wird. Die erste Frage muß auf Grund der in Tab. 4 mitgeteilten Feststellungen bejaht werden. Wir glauben aber auch die zweite Frage trotz jener Störungen (Auftreten neuer „kritischer“ Stellen durch die unvermeidliche Veränderung der Grenzschicht) bejahen zu dürfen auf Grund der im zweiten Teil der in Tab. 4 verzeichneten Ergebnisse.

[1]) a. a. O.

[2]) K. Schaum und F. Schoenbeck, a. a. O.

Digitized by Google

Tabelle 4.

Zeitliche Veränderung der α- und der β-Schmelze.

	Zahl der Proben	Erhitz.-temperatur t°	Erhitz.-dauer Tage	Bei Zimmertemperatur während	Bei Zimmertemperatur erstarrten stabil	Nach Einstellen in Äther-Kohlensäure waren stabil a	stabil b	stabil c	metastabil a	metastabil b	metastabil c	flüssig a	flüssig b	flüssig c[1]
α-Schmelze	16	47,5	7	1 Stunde	—	7	11	12	9	5	4	—	—	—
	16	47,5	24	9 Tagen	—	7	11	11	8	4	4	1	1	1
	16	47,5	42	1 Tag	—	8	12	12	8	4	4	—	—	—
	15	47,5	55	95 Tagen	7	7	7	7	1	1	1	—	—	—
	14	47,5	55	95 Tagen	8	1	2	2	2	1	1	3	2	2
	14	61,5	32	12 Tagen	—	1	3	6	13	11	8	—	—	—
	14	61,5	42	5 Tagen	—	3	5	5	9	7	7	2	2	2
β-Schmelze	14	61,5	27	12 Tagen	—	1	1	1	13	13	13	—	—	—
	14	47,5	15	40 Tagen	—	1	—	—	10	—	—	3	—	—
	14	ca. 23	45	—	—	2	—	—	10	—	—	2	—	—
	14	ca. 18	50	—	—	—	—	—	11	11	11	3	3	3
	14	ca. 18	52	—	—	1	1	1	7	7	7	6	6	6

Aus diesen sowie aus den früheren Versuchen muß man schließen, daß die Gleichgewichtslinie im Temperaturintervall zwischen etwa 47° und 295° (Siedep.) dem (labilen?) β-Gebiet angehört. Für frische Schmelzen bei niederen Temperaturen ist die Gleichgewichtslinie wegen der geringen Umwandlungsgeschwindigkeit natürlich in zwei Äste falschen Gleichgewichts aufgespalten. Ob die Gleichgewichtslinie nach links geneigt ist, oder ob sie (wie bei Stereoisomeren) keine Neigung aufweist oder gar nach rechts geneigt ist (der die Bildung von β-Krystallen begünstigende Einfluß hoher Erhitzung also nur auf Erhöhung der Umwandlungsgeschwindigkeit zurückzuführen ist), läßt sich vorläufig nicht mit Sicherheit entscheiden, wenn auch die Annahme einer Neigung nach links, also negativer Wärmetönung für den Vorgang $\alpha \rightarrow \beta$, die größere Wahrscheinlichkeit hat. Die

[1]) a = sofort, b = nach 1 Tag, c = nach 6 Tagen.

Digitized by Google

der Bildung von β-Krystallen günstige starke Abkühlung des Schmelzflusses (in Äther-Kohlensäure usw.) dürfte in allererster Linie nur die Aufhebung der Unterkühlung begünstigen.

4. Der Zustand in Lösungen des α- und des β-Benzophenons.

Oechsner de Coninck[1]) hat β-Benzophenon aus einer wäßrig-alkoholischen Lösung der α-Form erhalten, durch die etwa 4 Wochen lang ein Luftstrom geleitet worden war. Eine Mitwirkung des Luftsauerstoffes nimmt der genannte Autor nicht an. Wir haben den Versuch wiederholt; 1 g α-Benzophenon wurde in 150 ccm einer Mischung von 95 proz. Alkohol (2 Vol.) und Wasser (1 Vol.) gelöst; durch diese Lösung wurde ein durch Watte filtrierter Luftstrom hindurchgeleitet; die Lösung war wegen ihrer Lichtempfindlichkeit vor Licht geschützt. Nach 4 Wochen hatten sich aus der ziemlich stark eingedunsteten Lösung ein Öl und eine wäßrige Emulsion dieses Öls abgeschieden. Das Öl erstarrte in Äther-Kohlensäure zu β-Benzophenon.

Wir untersuchten nun die Frage, ob das Durchleiten von Luft wirklich etwas mit der Entstehung der β-Form zu tun hat. Das ist nicht der Fall: Nach 4 Wochen dauerndem Aufbewahren einer wäßrig-alkoholischen Lösung in zugeschmolzenen Gefäßen erhielten wir in mehreren Fällen ebenfalls β-Benzophenon, während ein Durchleiten von Sauerstoff u. a. die Bildung dieser Form offenbar nicht begünstigte.[2]) Die Ergebnisse bei Parallelversuchen sind jedoch wechselnd; es gelingt nur selten, β-Benzophenon auf diesem Wege zu gewinnen.

Löst man hocherhitzten α-Schmelzfluß in Alkohol

[1]) Compt. rend. **130**, 40, 1768 (1900).

[2]) Es mag bei dieser Gelegenheit angeführt werden, daß auch bei der Bildung der β-Form aus α-Schmelze kein Einfluß der Gasatmosphäre mitspielt, wie Versuche in Einschmelzröhren, die mit verschiedenen Gasen gefüllt bzw. luftleer gepumpt waren, bewiesen haben.

Digitized by Google

und läßt diesen verdunsten, so erhält man ölige Tropfen, aus denen sich in Äther-Kohlensäure mitunter β-Krystalle ausscheiden; wir erhielten sogar α- und β-Krystalle nebeneinander — ein weiterer Beweis für den Einfluß der Gefäßwände (s. S. 182).

Werden β-Krystalle in reinem oder wäßrigem Alkohol gelöst, so erhält man nach dem Abdunsten ebenfalls ein Öl, das in Äther-Kohlensäure bisweilen wieder β-Krystalle liefert; beispielsweise erhielten wir

	aus rein alkoholischer Lösung		aus wäßrig-alkoholischer Lösung	
	α-Krystalle	β-Krystalle	α-Krystalle	β-Krystalle
Versuch I	1	4	4	1
„ II	5	—	3	2
„ III	—	—	5	—

Bei Lösungen liegen, wie aus diesen Versuchen und den im Abschnitt 2d besprochenen Messungen hervorgeht, die Verhältnisse bezüglich des Gleichgewichts und der Krystallisation ganz analog wie bei den Schmelzflüssen.

5. Der Zustand in den krystallisierten Phasen des α- und des β-Benzophenons.

Alle bisher erhaltenen krystallisierten β-Präparate werden durch Berühren mit einem α-Keim, wie polarisationsmikroskopische u. a. Beobachtungen zeigen, schnell und glatt in die α-Form übergeführt. Nach Smits[1]) wäre dieser Vorgang als „Entmischung“ aufzufassen, und man müßte annehmen, daß sich das innere Gleichgewicht in den β-Mischkrystallen schnell wieder herstellt. Daß in β-Krystallen tatsächlich eine Umwandlung $\beta \rightarrow \alpha$ erfolgt, geht aus folgender Tatsache hervor: β-Proben, die aus wenig erhitztem Schmelzfluß gewonnen wurden, wandeln sich oft nach einiger Zeit von selbst in α-Krystalle um (s. Tab. 4), was auf allmähliche Überschreitung der Metastabilitätsgrenze für die Übersättigung in bezug

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

auf α-Molekeln zurückzuführen sein dürfte. Die sehr große Beständigkeit der aus hocherhitzten Schmelzen gewonnenen β-Präparate — sie bleiben oft ein Jahr und länger im metastabilen Zustand — deutet allerdings auf sehr geringe Umwandlungsgeschwindigkeit im homogenen krystallisierten System hin.

Daß an α-Molekeln sehr reiche β-Schmelzen β-Krystalle abscheiden können, die sich sehr rasch in die α-Form umwandeln, ist leicht ersichtlich; daß β-Krystalle in Berührung mit frischer α-Schmelze eine Umwandlung in α-Krystalle (an Stelle der zu erwartenden Auflösung) zeigen können (s. S. 176), wird auf eine durch Diffusion veranlaßte Bildung einer stark α-haltigen Oberflächenschicht und deren „Entmischung" zurückzuführen sein.

Wir haben versucht, auch an den krystallisierten Phasen spektroskopische Unterschiede nachzuweisen. Die zwischen zwei Quarzplatten befindlichen etwa 0,001 mm dicken Schichten von krystallisiertem α- bzw. β-Benzophenon wurden im Polarisationsmikroskop auf Kohärenz untersucht und dann bei verschiedenen Temperaturen mit Hilfe des Quarzspektrographen auf ihre Absorption geprüft. Wir fanden für die beiden krystallisierten Phasen keinen Unterschied; aber ihre Durchlässigkeit im Ultraviolett ist unvergleichlich viel größer als die der beiden Schmelzflüsse (die wir unter sich bis jetzt noch nicht spektral unterscheiden konnten; vgl. Abschn. 2c). Der Übergang Krystall → Schmelze bedingt also eine viel größere spektrale Änderung als die chemische Umwandlung α-Benzophenon → β-Benzophenon. Diese Tatsache steht in Zusammenhang mit den Beobachtungen von Retschinsky[1]), der gefunden hat, daß unter gleichen Umständen die Endabsorption einiger fester Salze bei wesentlich kürzeren Wellenlängen liegt, als die ihrer Schmelzflüsse.

---

[1]) Ann. d. Phys. 27, 106 (1908).

Digitized by Google

6. Die chemische Natur der Isomerie am Benzophenon.

Zur Beantwortung der in chemischer Hinsicht wichtigsten Frage, nämlich der Frage nach der Natur der Benzophenon-Isomerie, fehlt es zurzeit fast völlig an Anhaltspunkten. Am ehesten möchte man an Polymerie denken, und es schien uns immerhin nicht ohne Interesse, das spektrale Verhalten eines mit der vermuteten Benzophenon-Polymerisation vielleicht verwandten Falles, nämlich der Polymerie Acetaldehyd $\rightleftarrows$ Paraldehyd, mit dem der beiden Benzophenonformen zu vergleichen. Die

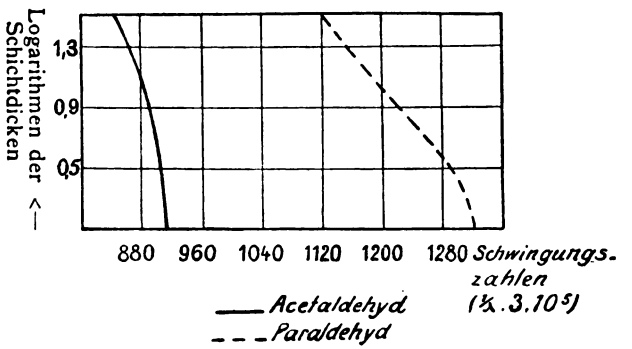


Fig. 7.

nach dem Hartley-Balyschen Verfahren ausgeführten Messungen zeigen (s. Fig. 7), daß Paraldehyd im Ultraviolett viel durchlässiger ist, als der die unveränderte chromophore Gruppe $=CO$ enthaltende Acetaldehyd. Daraus könnte man den Analogieschluß ziehen, daß das durchlässigere β-Benzophenon (s. Fig. 2 u. 3) der polymere, das α-Benzophenon der monomere Stoff sei. Um diese Vermutung zu prüfen, stellten wir Versuche darüber an, ob die Umwandlungsgeschwindigkeit beim Benzophenon ebenso wie beim Acetaldehyd (und verwandten Stoffen) durch HCl katalytisch beschleunigt wird. Das ist tatsächlich der Fall.

In 6 Proben von α-Schmelze, die im Paraffinbad auf 48° gehalten wurden, leiteten wir 10 Minuten bis 1 Stunde

Digitized by Google

trocknes HCl-Gas ein. Alle Proben zeigten nachher eine äußerst starke Neigung zur Unterkühlung; durch Abkühlung in fließendem Wasser konnte keine Krystallisation herbeigeführt werden — ein deutliches Zeichen für starke Veränderung des Schmelzflusses (s. S. 182ff.). Nach dem Einstellen in Äther-Kohlensäure lieferten 2 Proben metastabile Krystalle (die eine war nur 10 Minuten mit HCl behandelt worden); die andern 4 enthielten stabiles Benzophenon, das aber offenbar eine Paramorphose nach krystallisiertem β-Benzophenon darstellte. Daß die Entstehung der metastabilen Krystalle nur der katalytischen Einwirkung des Chlorwasserstoffs, nicht etwa der bloßen Anwesenheit dieses Fremdkörpers oder einem Temperatureinfluß zuzuschreiben ist, beweisen die eingehenden früheren Versuche über die Wirkung gelöster fremder Stoffe und schwacher, kurzer Erhitzung.

Bei der Beurteilung dieser Beobachtungen und ihrer Deutung darf nicht übersehen werden, daß eine mit steigender Temperatur (wahrscheinlich) zunehmende Assoziation (s. S. 183) recht auffällig wäre; auch sollte man erwarten, daß die polymere Form den höheren Schmelzpunkt besäße.

7. Versuche mit α- und β-p-Tolylphenylketon.

Analoge Versuche, wie die am Benzophenon ausgeführten, stellten wir über die physikalische Verschiedenheit der Schmelzen von p-Tolylphenylketon an. Dieser Stoff besitzt ebenfalls zwei monotrop-dimorphe Formen mit den Schmelzpp. 55° und 52°. Die Herstellung der β-Form geschah auch bei diesem Stoff durch Erhitzen der α-Schmelze auf etwa 225°. Die so gewonnenen β-Krystalle sind sehr beständig. Da die Schmelzpunkte sehr nahe beieinander liegen (die aus β-Form durch Animpfen gewonnenen Krystalle zeigen einen Schmelzpunkt von etwa 54°), wurde jedesmal zur sicheren Identifizierung der β-Krystalle ein Impfversuch unter dem Polarisationsmikroskop ausgeführt. Die Umwandlungsgeschwin-

Digitized by Google

digkeit im krystallisierten Zustand ist hier sehr gering. Bis jetzt wurden nur viscosimetrische Vergleichungen der α- und β-Schmelzen vollendet. Die Ergebnisse, welche in Tab. 5 verzeichnet sind, beweisen die chemische Verschiedenheit der beiden Formen des p-Tolylphenylketons.

Tabelle 5.

Durchlaufzeiten.

$t = 76{,}5°$.

α-Schmelze Min. Sek.	β-Schmelze Min. Sek.	α-Schmelze Min. Sek.	β-Schmelze Min. Sek.
1 57,8	1 55,4	5 13,8	5 9,0
1 57,6	1 55,4	5 13,4	5 9,2
1 57,8	1 55,4	5 13,8	5 9,4
1 57,8	1 55,6	5 13,8	5 9,0
1 57,8	1 55,8	5 13,6	5 9,4
—	1 55,4	5 13,8	5 9,4
—	1 55,4	—	—
Mittel 1 57,8	1 55,5	5 13,7	5 9,2
$\Delta = +2{,}3$		$\Delta = +4{,}5$	

8. Polymorphismus und chemische Konstitution.

Um möglichst viele für eingehendere Studien geeignete Beispiele von Polymorphismus aufzufinden, haben wir die von Herrn Geheimrat Zincke uns in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellte außerordentlich reichhaltige Sammlung des chemischen Instituts der Universität *Marburg* durchsucht. Die Präparate wurden in bekannter Weise mit Hilfe des Lehmannschen Polarisationsmikroskops geprüft. Während die relativ seltene Enantiotropie zu ihrer Erkennung meist keiner besonderen Kunstgriffe bedarf[1]), muß die Prüfung auf

[1]) Eine von K. Beck und K. Ebbinghaus, Ber. d. d. chem. Ges. 39, 3870 (1907), angegebene Methode zur Ermittlung von Umwandlungspunkten wird u. E. von unkontrollierbaren Faktoren, besonders von den thermischen Volumänderungen der Substanz und des Gefäßes beeinflußt; sie kann auch bei monotropen, monomorphen und selbst bei amorphen Stoffen Umwandlungspunkte vortäuschen. Siehe dazu K. Schaeling, Marburger Diss. 1910, S. 55ff.

Digitized by Google

Monotropie mit großer Sorgfalt erfolgen. Zu diesem Zweck wurde der zwischen Objektträger und Deckglas in gleichmäßiger, dünner Schicht enthaltene, völlig keimfreie Schmelzfluß mehrere Male teils langsam, teils schnell auf Zimmertemperatur oder auf etwa -17^0 abgekühlt. Letzteres geschah durch Eintauchen in Quecksilber, das in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz stand. Wenn nötig, wurde durch mechanische Reize die Einleitung der Krystallisation bewirkt. Durch Animpfen mit dem stabilen Ausgangsmaterial wurde dann geprüft, ob eine metastabile Form entstanden war. Bei diesem Verfahren wurden allerdings schwer zugängliche Formen, z. B. solche, die erst aus stark verändertem Schmelzfluß entstehen (wie metastabiles Benzophenon), nicht gefunden.

Man kann die Fälle von Monotropie je nach den Bedingungen für die Bildung der instabilen Formen etwa in folgende Gruppen einteilen:

A. Aus dem Schmelzfluß bildet sich von selbst nur die am wenigsten stabile Form;
   1. die nächststabilere Form folgt stets von selbst hinterher;
   2. die nächststabilere Form kann nur durch starke Erschütterung erhalten werden;
   3. die nächststabilere Form kann nur durch Animpfen erhalten werden.

B. Die metastabile Form tritt fast nur
   a) bei sehr vorsichtiger Unterkühlung,
   b) bei Anwendung von Druck
   auf; die nächststabilere Form tritt gleichzeitig auf oder folgt sofort hinterher.

Die Zugehörigkeit eines Falles von Monotropie zu einer dieser, unter sich natürlich nicht scharf gegeneinander abgegrenzten Gruppen wird von der relativen Lage der Dampfdruckkurven der verschiedenen Modifikationen und des Schmelzflusses, den Metastabilitätsgrenzen der instabilen Zustände und, wenn es sich um

Digitized by Google

chemischen Polymorphismus handelt, natürlich von dem Zustand in der Schmelze abhängen.

Aus jeder der oben angeführten Gruppen soll ein typisches Beispiel beschrieben werden.

1,3,4-Dinitrochlorbenzol

(Schmelzp. 52°) existiert in drei monotropen Formen. Aus dem Schmelzfluß krystallisiert zuerst die am wenigsten stabile Modifikation; in diese wächst sofort an vielen Stellen gleichzeitig die nächst stabilere Form hinein (A, 1). Diese Form läßt sich monatelang unverändert aufbewahren und kann nur durch Animpfen in die dritte, stabile Modifikation übergeführt werden (A, 3).

Monochloressigsäure

liefert drei monotrope Formen. Nach S. Pickering[1]) existiert noch eine vierte Modifikation. Die instabilste Form krystallisiert stets aus dem Schmelzfluß und läßt sich beliebig lange aufbewahren. Die nächst stabilere Form ist nur durch kräftige Erschütterung (längeres starkes Klopfen) zu erhalten (A, 2). Die Umlagerung in die stabile Modifikation muß durch Animpfen erzwungen werden (A, 3).

o-Azotoluol

liefert bei langsamer, erschütterungsfreier Unterkühlung zuweilen eine metastabile Form (B, a). Stets folgt die Bildung der stabilen Modifikation sofort hinterher, die Umwandlungsgeschwindigkeit ist die größte, die wir beobachtet haben. Die Beständigkeit der instabilen Form wird nicht durch längeres hohes Erhitzen der Schmelze erhöht. Günstig für das Auftreten der unbeständigen Modifikation ist ein auf das Deckglas ausgeübter leichter Druck (B, b; vgl. das nächste Beispiel); die Umlagerung in die stabile Form beginnt nach Aufhören des Druckes stets an der Druckstelle.

[1]) Journ. chem. Soc. **67**, 664 (1895).

Digitized by Google

Hexachlorketodihydrobenzol[1]) liefert bei schneller Unterkühlung und Anwendung von Druck (B, b) eine metastabile Modifikation, der meist kleinere oder größere Konglomerate der stabilen Form eingelagert sind. An einem bestimmten Präparat erhielten wir nach dem Druck bei 25 Versuchen

	nur die stabile Form	die metastabile Form (meist neben der stabilen)
bei langsamer Abkühlung	17 mal	8 mal
bei schneller Abkühlung	2 „	23 „

Sehr bemerkenswert ist die Tatsache, daß bei Zimmertemperatur die Umwandlungsgeschwindigkeit Null ist; in einem vor 20 Jahren hergestellten Präparat liegen heute noch die beiden Formen friedlich nebeneinander.

In der Tab. 6 sind die bei der mikroskopischen Untersuchung der Marburger Sammlung gefundenen polymorphen Verbindungen, soweit sie nicht in Beilsteins Handbuch (3. Aufl.) und in der Übersicht von Fr. Schoenbeck[2]) bereits als polymorph angeführt sind, zusammengestellt. Im ganzen wurden 550 organische Präparate in der oben angegebenen Weise untersucht; hiervon erwiesen sich 80 als polymorph, und zwar war von folgenden 57 Stoffen der Polymorphismus an den oben genannten Stellen nicht angegeben.

Tabelle 6.

Verzeichnis neu aufgefundener Fälle von Polymorphie.[3])

Tetrabromkohlenstoff .	3 *m*, *e*[4])	Oxalsäuredimethylester	2 *m*
Tetrachloracetonhydrat	2 *m*	Monobromessigsäure .	2 *m*[5])
Pinakon	2 *m*	Monocyanessigsäure .	2 *m*
Tetronal	2 *m*	Acetamid	2 *m*

[1]) Th. Zincke u. K. Schaum, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 546 (1894).

[2]) a. a. O.

[3]) Ältere Tabellen s. in F. Schoenbeck, Marburger Diss. 1901. Literatur s. O. Lehmann, Molekularphysik 1888. Beilstein, Handbuch, 3. Aufl. 1903.

[4]) als enantiotrop bekannt.

[5]) Monochloressigsäure ist monotrop trimorph.

Digitized by Google

Dichloracetamid	2 *m*	3-Nitro-p-toluidin	2 *m*
Glykolsäure	2 *m*	Diazoamidobenzol	2 *m*
Maleinsäure	2 *m*	Amidoazobenzol	2 *m*
Bernsteinsäure	2 *m*	o-Azotoluol	2 *m*[5])
Bernsteinsäureanhydrid	2 *e*	p-Azotoluol	2 *m*
Bernsteinsäureamid	2 *m*	Benzolazophenol	2 *m*
Bernsteinsäureimid	2 *m*	Amidobenzolazotoluol	2 *m*
Mesaconsäure	2 *m*	Hydrazobenzol	2 *m*
Methylharnstoff	2 *m*	Salicylsäure	2 *m*
Äthylharnstoff	2 *m*	Phthalid	2 *m*
Sulfoharnstoff	2 *m*	o-Nitrobenzoesäure	2 *m*[6])
Phenylurethan	2 *m*	p-Nitrobenzoesäure	2 *m*[6])
p Dichlorbenzol	2 *m*[1])	o-Oxytoluylsäure	2 *m*
Hexachlorbenzol	2 *m*	Brom-α-toluylsäure	2 *m*
1,2,4,6-Tetrabrombenzol	2 *m*	o-Nitrophenylessigsäure	2 *m*
s-Trinitrobenzol	2 *m*	Phenylacetamid	2 *e*
p-Nitrotoluol	2 *m*	Phenylbernsteinsäure	2 *m*
m-Nitrobrombenzol	2 *m*[2])	Diphenylessigsäure	2 *m*[7])
1,2,5-Trinitro-2-chlorbenzol	2 *m*	Hydrozimtsäure	2 *m*
Dinitrobenzol	2 *m*[3])	o-Nitrozimtsäure-äthylester	2 *m*
Orcin	2 *e*[4])		
2,4-Chlornitroanilin	2 *m*	Atropasäure	2 *m*
m-Nitrodimethylanilin	2 *m*	Benzhydrol	2 *m*
Dinitrodimethylanilin	2 *m*	Isohydrobenzoin	2 *m*
Nitrosodimethylanilin	2 *m*	Nitronaphthalin	2 *m*

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß häufig größere Reihen von chemisch ähnlich gebauten Verbindungen Polymorphismus aufweisen, z. B.:

Carbonsäuren:

Essigsäure	2 *e*	Diphenylessigsäure	2 *m*
Cl-Essigsäure	2 *m*	Diphenylpropionsäure	2 *m*
Br-Essigsäure	2 *m*	Bernsteinsäure	2 *m*
CN-Essigsäure	2 *m*	Maleinsäure	2 *m*
OH-Essigsäure	2 *m*		

[1]) geringe Umwandlungsgeschwindigkeit.

[2]) m-Nitrochlorbenzol ist monotrop dimorph.

[3]) Nitrosobenzol ist monotrop dimorph.

[4]) Resorcin und Hydrochinon sind dimorph; Brenzcatechin anscheinend nicht.

[5]) große Umwandlungsgeschwindigkeit.

[6]) m-Nitrobenzoesäure ist wahrscheinlich trimorph.

[7]) Diphenylpropionsäure ist trimorph.

Digitized by Google

Säureamide:		Harnstoffderivate:	
Acetamid	2 *m*	Methylharnstoff	2 *m*
Dichloracetamid	2 *m*	Äthylharnstoff	2 *m*
Phenylacetamid	2 *e*	Sulfoharnstoff	2 *m*
Malonylamid	2 *m*	Phenylurethan	2 *m*
Bernsteinsäureamid . . .	2 *m*		
Benzamid	2 *m*		

Sehr häufig ist der Polymorphismus bei Nitro-, Azo-, Aminoverbindungen u. a. Dagegen fehlt er bei gewissen Verbindungsklassen anscheinend ganz, z. B. bei den nicht substituierten Kohlenwasserstoffen der Fettreihe; und aus der aromatischen Kohlenwasserstoffreihe wäre als polymorph nur das Triphenylmethan zu nennen.

Diese Tatsachen sind ohne Frage einer chemischen Auffassung des Polymorphismus günstig, zumal bei solchen Reihen, bei denen der binäre Charakter der Schmelzflüsse bereits feststeht oder doch sehr wahrscheinlich ist, wie bei den Säuren, den acylierten Nitrotoluidinen u. a. Auch der für die Bildung instabiler Formen günstige Einfluß gewisser Bedingungen der Temperatur und des Druckes ist chemisch leicht durch Verschiebung des Konzentrationsverhältnisses in den Schmelzen zugunsten der β-Form zu deuten; ebenso kann die Abscheidung metastabiler Gebilde an einem stabilen Impfkrystall auf einen relativen Mangel an α-Molekeln im flüssigen System zurückgeführt werden. Die letztgenannte Erscheinung (zu der man auch die von K. Schaum[1]) festgestellte Unmöglichkeit, die graue Modifikation des Zinns elektrolytisch an einer Kathode aus grauem Zinn abzuscheiden rechnen kann) ist besonders auffällig an dem 1,3,4-Dinitrochlorbenzol zu beobachten. Aus dem Schmelzfluß entsteht, wie schon auf S. 191 gesagt, bei $\alpha - 17^0$ stets die γ-Form, die sehr bald in die β-Modifikation übergeht; bringt man diese teilweise zum Schmelzen, so entstehen beim Abkühlen an der

[1]) Diese Annalen 308, 33 (1899).

Digitized by Google

Grenze zwischen Schmelzfluß und β-Form die sehr schnell wachsenden γ-Krystalle.

Man darf auf Grund der vorstehenden Betrachtungen annehmen, daß weitere Untersuchungen zahlreiche Polymorphiefälle als zur chemischen Gleichgewichtsisomerie gehörend erweisen werden, wie es durch unsere Untersuchungen für Benzophenon und p-Tolylphenylketon, sowie durch die Studien von H. Stobbe und C. Schönburg[1]) für die Zimmtsäuren geschehen ist. Trotz alledem erscheint aber die Existenz von rein physikalischem Polymorphismus keineswegs ausgeschlossen.

Untersuchungen über Naphthsultam;

von *Th. Zincke.*

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

Eingelaufen am 21. Oktober 1915.

[Erste Mitteilung.]

Über Isonaphthsultam und über Chlorderivate des Naphthsultams, des Dihydro- und des Tetrahydronaphthsultams;

von *Th. Zincke* und *C. Jülicher.*

Verschiedene *Sulfosäuren* des *Naphthsultams* sind schon seit längerer Zeit durch die Untersuchungen von Dressel und Kothe[2]) bekannt geworden; das Naphthsultam (I) selbst wurde aber erst vor einigen Jahren von Dannerth dargestellt und näher untersucht.[3]) Dannerth erhielt

[1]) Diese Annalen **402**, 187 (1914).

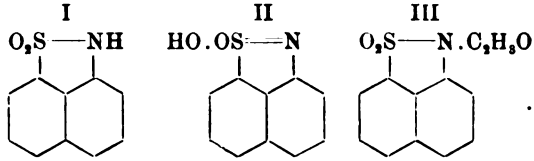
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 2137 (1894).

[3]) Journ. Am. Chem. Soc. **29**, 1319 (1908); Chem. Centralbl. **1908**, 848.

Digitized by Google

es durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf 1,8 naphthylaminsulfosaures Kalium; von Derivaten stellte er u. a. die *N-Methyl-* und *Äthylverbindung* dar, ferner *Nitro-*, *Amido-* und *Bromderivate*. Er gibt weiter an, daß das *Naphthsultam* (I) durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in eine isomere Verbindung übergehe, welche als *Isonaphthsultam* bezeichnet und durch die Formel II ausgedrückt wird:

I II III



Durch Behandeln mit Alkali soll das *Isonaphthsultam*, welches durch Überführung in ein *Mono-* und in ein *Dinitroderivat* näher gekennzeichnet wird, wieder in die ursprüngliche Verbindung umgewandelt werden.

Hier liegt ein großer Irrtum vor; die durch Essigsäureanhydrid entstehende Verbindung, welche Dannerth als *Isonaphthsultam* anspricht, ist nichts anderes als die *normale Acetylverbindung* (III), in ihrer Konstitution dem schon erwähnten *Methylderivat* entsprechend. Die Rückverwandlung des vermeintlichen *Isonaphthsultams* in die ursprüngliche Verbindung durch Alkali stellt einen einfachen Verseifungsprozeß dar. Genau ebenso liegen die Verhältnisse bei den *Nitroderivaten* des *Isonaphthsultams*; was Dannerth unter diesem Namen beschreibt, können natürlich nur *Nitroderivate* der *Acetylverbindung* sein.

Dannerth hat es unterlassen, von dem *Isonaphthsultam* und dessen Derivaten Schwefelbestimmungen auszuführen, er würde sonst wohl seinen Irrtum sofort erkannt haben. Die Angabe, daß beim Behandeln des *Isonaphthsultams*, also der *Acetylverbindung*, in methyl-alkoholischer Lösung mit Salzsäure eine chlorhaltige Verbindung entstehe, können wir nicht bestätigen. Bei genauer Befolgung der von Dannerth angegebenen Methode erhielten wir nur *Naphthsultam*.

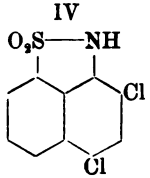
Digitized by Google

Unsere weiteren Versuche beziehen sich zunächst auf das Verhalten des *Naphthsultams* gegen *Chlor*, wobei sich ergeben hat, daß es eine weitgehende Übereinstimmung mit dem *α-Naphthol* zeigt. Genau wie beim *α-Naphthol*[1]) entsteht je nach der Dauer und der Art der Einwirkung ein *Di-*, ein *Tri-* oder ein *Pentachlorderivat*, die in ihrem Verhalten den betreffenden Naphtholderivaten gleichen.

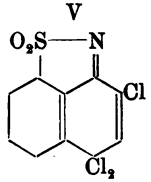
Das *Dichlorderivat* bildet sich beim Chlorieren mit der berechneten Menge Chlor, in Chloroform- oder in Eisessiglösung; ein *Monochlorderivat* hat sich auf diese Weise hier ebensowenig darstellen lassen, wie beim *α-Naphthol*. Läßt man die für den Eintritt von einem Atom Chlor nötige Menge Chlor auf das *Naphthsultam* einwirken, so erhält man ebenfalls das *Dichlorderivat* und ein Teil des Naphthsultams bleibt unverändert.

Für das *Dichlorderivat* kann unserer Meinung nach nur die Formel IV in Betracht kommen; es ist ganz unwahrscheinlich, daß auch der zweite Ring Chlor aufgenommen hat. Die NH-Gruppe ist jedenfalls intakt geblieben, denn das *Dichlorderivat* gibt eine Acetylverbindung und löst sich, wie das *Naphthsultam* selbst, mit gelber Farbe unverändert in Alkali. Die von vornherein angenommene Stellung: 2,4 für die beiden Chloratome steht auch tatsächlich mit verschiedenen Beobachtungen, die später mitgeteilt werden sollen, in gutem Einklang:

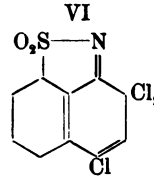
IV



V



VI



Das *Trichlorderivat* kann sowohl aus dem *Dichlornaphthsultam* durch weitere Chlorierung in Chloroformlösung, als auch direkt aus dem *Naphthsultam* dargestellt werden; in kleiner Menge entsteht meistens gleichzeitig

[1]) Zincke, Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 1030 (1888).

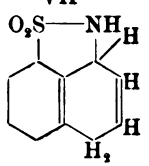
Digitized by Google

auch *Pentachlorid.* Beim Chlorieren in Eisessiglösung bildet sich dagegen sehr leicht das letztere.

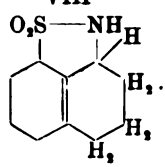
Die *Trichlorverbindung* ist kein einfaches Substitutionsprodukt des Naphthsultams; sie besitzt einen chinoiden Charakter, macht in essigsaurer Lösung aus Jodkalium Jod frei und läßt sich leicht zum *Dichlornaphthsultam* reduzieren.

Diesem Verhalten trägt sowohl Formel V als auch Formel VI in ausreichender Weise Rechnung; wir halten die erstere, nach welcher die Verbindung ein *Parachinoid* ist, für richtig und legen sie den weiteren Betrachtungen zugrunde. Hiernach ist das *Trichlorid* ein Derivat eines *Dihydronaphthsultams*, dem Formel VII zukommen würde; es muß als *2-Chlor-4-dichlor-dihydronaphthsultam* bezeichnet werden:

VII



VIII



Von Interesse ist, daß das *Trichlordihydronaphthsultam* in zwei Formen existiert, welche sich durch Krystallform, Löslichkeit, Schmelzpunkt und Farbe unterscheiden. Die leicht lösliche und niedrig schmelzende Form ist gelb, sie geht beim Schmelzen sowie beim Erhitzen mit Eisessig in die höher schmelzende, schwer lösliche, weiße Form über. Beide Modifikationen sind phototrop, namentlich die weiße Form ist in dieser Beziehung sehr charakteristisch; im Sonnenlicht färben sie sich, nehmen aber beim Aufbewahren im Dunkeln oder beim Erhitzen auf 100° wieder die ursprüngliche Form an. Die entsprechende Verbindung aus *α-Naphthol*[1]) zeigt kein derartiges optisches Verhalten, sie ist bis jetzt auch nur in einer Form erhalten worden. Dagegen ist das *Tetrachlorketochlorid* aus *α-Naphthol*, welches dem unten er-

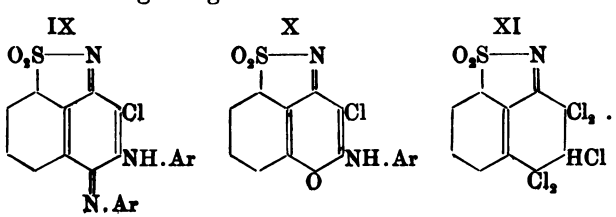
[1]) Zincke, Ber. d. d. chem. Ges. 21, 1037 (1888).

Digitized by Google

wähnten *Tetrachlordihydronaphthsultam* entspricht, in zwei Formen dargestellt worden, von denen die eine phototrop ist.[1])

In chemischer Beziehung stimmen beide Formen des *Trichlordihydronaphthsultams* vollständig überein; es handelt sich jedenfalls nicht um zwei isomere Verbindungen im Sinne der Formeln V und VI. Das chemische Verhalten ist, wie schon gesagt, das einer chinoiden Verbindung; die in Parastellung befindlichen Chloratome werden leicht gegen zweiwertige Reste wie $N.C_6H_5$ oder $N.C_6H_4CH_3$ ausgetauscht, auch ein Ersatz durch Sauerstoff scheint möglich zu sein. Bei der Einwirkung von Anilin tritt gleichzeitig $NH.C_6H_5$ an Stelle von Wasserstoff, man erhält eine Verbindung, der Formel IX zukommen dürfte; sie ist ein Derivat des *Naphthsultamchinons* und muß als *Chloranilidonaphthsultamchinonanil* bezeichnet werden. Der bei dieser Reaktion frei werdende Wasserstoff bewirkt die Bildung von Nebenprodukten, deren Reindarstellung noch nicht gelungen ist.

Durch Erhitzen mit Alkohol und Salzsäure oder Schwefelsäure läßt sich aus dem *Chloranilidoanil* ein Anilinrest abspalten. Die entstehende Verbindung ist alkaliunlöslich, kann also keine OH-Gruppe enthalten, sie wird der Formel X entsprechen und als *Chloranilidonaphthsultamchinon* zu bezeichnen sein, man kann sie mit der aus *Chlor-α-naphthochinon* mit Anilin entstehenden Verbindung vergleichen:



Das *Pentachlorderivat*, dem fraglos Formel XI zukommt, ist ein Derivat des *Tetrahydronaphthsultams* (For-

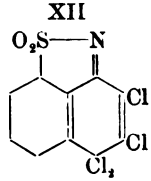
[1]) Zincke, Ber. d. d. chem. Ges. 21, 1040 (1888).

Digitized by Google

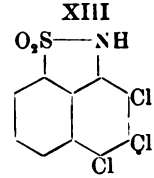
mel VIII), man wird es als *2-Dichlor-3-chlor-4-dichlortetrahydronaphthsultam* bezeichnen können. Es entsteht bei der erschöpfenden Chlorierung des *Naphthsultams* bzw. des *Dichlornaphthsultams* in Eisessiglösung; als Zwischenprodukt bildet sich das *Trichlordihydronaphthsultam*, welches 2 At. Chlor addiert und so in das *Pentachlorid* übergeht. Leicht erfolgt diese Addition aber nicht; namentlich die schwerlösliche Form des Trichlorids reagiert nur sehr langsam mit Chlor. Bei der Chlorierung des Naphthsultams entsteht aber die andere Form und diese ist Chlor gegenüber viel reaktionsfähiger, doch erfordert auch hier die Umwandlung in das Pentachlorid einige Zeit.

Das *Pentachlortetrahydronaphthsultam* zeigt in seinem Verhalten große Übereinstimmung mit dem *Pentachlorketohydronaphthalin*;[1]) es spaltet leicht 1 Mol. Salzsäure ab und geht in ein *chinoides Tetrachlorid* über, dem jedenfalls Formel XII zukommt. Die Abspaltung von Salzsäure kann mit Natriumacetat, Pyridin oder Chinolin erreicht werden. Bei der Reduktion mit Zinnchlorür oder Natriumdisulfit geht das *Tetrachlordihydronaphthsultam* in *Trichlornaphthsultam* (Formel XIII) über:

XII



XIII



Dasselbe *Trichlorderivat* entsteht bei der Reduktion des *Pentachlorids* mit Natriumdisulfit, während bei der Reduktion mit Zinnchlorür sich das schon erwähnte *Dichlornaphthsultam* (IV) bildet. Im ersteren Fall tritt zunächst Abspaltung von Salzsäure ein und dann erst Reduktion, während durch Zinnchlorür 1 Mol. Chlor entzogen und das so entstandene *Trichlorid* (V) zum *Dichlornaphthsultam* reduziert wird. Durch Behandeln mit Chlor in Eisessiglösung geht das *Trichlornaphthsultam* (XIII)

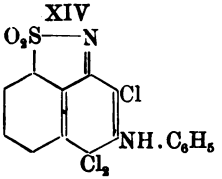
[1]) Zincke, Ber. d. d. chem. Ges. 21, 1044 (1888).

Digitized by Google

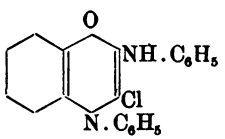
wieder in das *Tetrachlorid* (XII) über, ein Vorgang, der ohne weiteres verständlich ist.

Tetrachlorid und *Pentachlorid* (XII und XI) reagieren, ähnlich wie das *Trichlorid* (V) leicht mit Anilin; das *Pentachlorid* verliert dabei zunächst 1 Mol. Salzsäure, aus beiden Verbindungen entstehen daher die gleichen Anilide. Bei vorsichtiger Behandlung bildet sich ein *Monanilid*, dem jedenfalls Formel XIV zukommt. Bei energischer Einwirkung von Anilin werden auch die in Parastellung befindlichen beiden Chloratome ausgetauscht, es entsteht ein *Dianilid*, identisch mit der aus dem *Trichlorid* erhaltenen Verbindung (Formel IX):

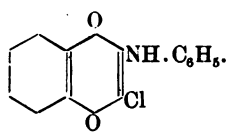
XIV



XV



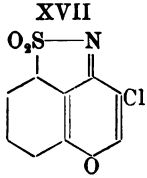
XVI



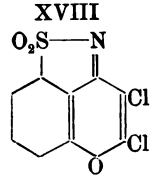
In gleicher Weise reagieren die korrespondierenden Verbindungen aus *α-Naphthol* mit Anilin, nur daß hier die Bildung des ersten Produktes, des *Monanilides*, nicht beobachtet worden ist, man erhält sofort das *Dianilid* (Formel XV), welches sich gegen alkoholische Salzsäure genau so verhält, wie das *Dianilid* der *Naphthsultamreihe*, es entsteht *Chloranilido-α-naphthochinon* (Formel XVI).[1])

Das *Dichlor-* und das *Trichlornaphthsultam* (IV und XIII) verhalten sich gegen Salpetersäure wie die entsprechenden Derivate des *α-Naphthols*, sie werden zu *gechlorten Chinonen* oxydiert, die augenscheinlich der Parareihe angehören und denen die folgenden Formeln zukommen:

XVII



XVIII



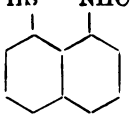
Eingehender untersucht sind sie noch nicht.

[1]) Zincke, Ber. d. d. chem. Ges. 21, 1043 u. 1046 (1888).

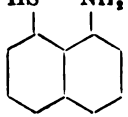
Digitized by Google

Wir haben dann noch versucht, aus der *Acetylverbindung* der *1,8-Naphthylaminsulfosäure* mit Hilfe des Sulfochlorids nach bekannten Methoden das *1,8-Acetylaminonaphtylmercaptan* (XIX) und das *1,8-Aminonaphthylmercaptan* (XX) darzustellen, um so zu der Muttersubstanz des *Naphthsultams*, zu der Verbindung XXI zu gelangen.

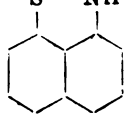
XIX



XX



XXI



Das *Sulfochlorid* hat aber nicht erhalten werden können; die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die 1,8-Acetylnaphthylaminsulfosäure und deren Natriumsalz führte sofort zur Bildung des Naphthsultams. Das *1,8-Aminonaphthylmercaptan* dürfte auf diesem Wege nicht zugänglich sein. Auch die *1,8-Dimethylnaphthylaminsulfosäure*[1]) läßt sich nicht in ein Sulfochlorid überführen; beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid entsteht das von Dannerth beschriebene *Methylnaphthsultam*.

Experimenteller Teil.

Naphthsultam.

Das Naphthsultam haben wir nach der von Dannerth[2]) angegebenen Methode dargestellt. 1,8-Naphthylaminsulfosaures Kalium wurde mit der dreifachen Menge Phosphoroxychlorid 3 Stunden am Rückflußkühler im Ölbade auf 130° erhitzt, die Reaktionsmasse nach vollständigem Erkalten vorsichtig mit Eisstückchen versetzt, das ausgeschiedene rohe Naphthsultam abgesaugt und gut ausgewaschen. Zur Reinigung löst man es in Alkohol, beseitigt die Verunreinigungen möglichst durch fraktio-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 983 (1902).

[2]) Journ. Am. Chem. Soc. **29**, 1319. Centralbl. **1908**, 848.

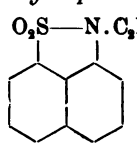
Digitized by Google

nierte Fällung mit Wasser, filtriert, fällt mit viel Wasser aus und krystallisiert nach dem Absaugen aus verdünntem Alkohol um. Die Ausbeute beträgt bis 65 Proz. der berechneten.

In dieser Weise gereinigt, bildet das *Naphthsultam* kleine, glänzende, silbergraue Schuppen oder breite Nädelchen; es besitzt den von Dannerth angegebenen Schmelzpunkt (177°), enthält aber immer noch Verunreinigungen; für die Weiterverarbeitung ist es indessen ausreichend rein. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man es, wie dies auch Dannerth angibt, völlig rein; es krystallisiert in langen, glänzenden, weißen Nadeln.

Das *Naphthsultam* kuppelt in alkalischer Lösung leicht mit Diazoverbindungen, was auch schon Dannerth beobachtet hat. Die mit Diazobenzolchlorid bei Gegenwart von Natronlauge entstehende *Azoverbindung* scheidet sich als Natriumsalz in goldglänzenden, orangeroten Blättchen ab. Mit Diazobenzolsulfosäure bildet sich ein braunroter Farbstoff, der wasserlöslich ist, aber leicht durch Kochsalz zur Abscheidung gebracht werden kann.

Acetylnaphthsultam,



Von Dannerth durch Kochen des Naphthsultams mit Essigsäureanhydrid dargestellt, aber irrtümlicherweise für ein *isomeres Naphthsultam* gehalten und als *Isonaphthsultam* bezeichnet (vgl. die Einleitung).

Man erhitzt das Naphthsultam unter Zusatz von Natriumacetat mit 3—4 Tln. Essigsäureanhydrid einige Zeit zum Sieden, fällt mit Wasser aus und krystallisiert aus heißem Eisessig.

Schöne, silberglänzende Blättchen vom Schmelzp. 188 bis 189° (188° Dannerth), schwer löslich in Alkohol und

Digitized by Google

in kaltem Eisessig. In Alkali ist die Verbindung in der Kälte nicht löslich, beim Erwärmen tritt Verseifung ein und der Körper löst sich mit gelber Farbe; auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich aus der Lösung *Naphthsultam* ab. Auch durch Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure läßt sich das *Acetylderivat* verseifen, ein chlorhaltiger Körper, wie ihn Dannerth beobachtet haben will, entsteht hierbei nicht (vgl. die Einleitung).

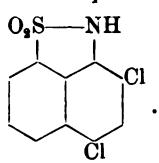
I. 0,3103 g gaben 0,6635 CO_2 und 0,0990 H_2O.
II. 0,3519 g „ 16,7 ccm Stickgas bei 12° u. 768 mm Druck.
III. 0,1732 g „ 0,1648 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{12}H_9O_3NS$	Gef. I	II	III
C	58,25	58,31	—	—
H	3,67	3,65	—	—
N	5,68	—	5,74	—
S	12,97	—	—	13,07

Chlorsubstitutionsprodukte des Naphthsultams.

Von einfachen Chlorderivaten des Naphthsultams haben wir bis jetzt ein *Di-* und ein *Trichlorderivat* darstellen können. Ersteres entsteht beim direkten Chlorieren des Naphthsultams, letzteres erhält man durch Reduktion des unten beschriebenen *Tetrachlordihydronaphthsultams.* Ein Monochlorderivat wird sich mit Hilfe der Acetylverbindung darstellen lassen.

2,4-Dichlornaphthsultam,



Man verteilt Naphthsultam in 10 Tln. Eisessig und leitet, ohne zu kühlen, die berechnete Menge von Chlor ein. Das Gemisch erwärmt sich stark, das Naphthsultam geht in Lösung und ein Teil des Dichlorderivats scheidet sich ab. Nach 24stündigem Stehen wird das in dicken, bräunlichen Krystallen ausgeschiedene Produkt abgesaugt

Digitized by Google

und die Mutterlauge, die viel Nebenprodukte enthält[1]), etwas verdunsten gelassen, es scheidet sich dann meistens noch etwas Dichlorid ab, ein weiteres Aufarbeiten lohnt aber nicht. Zur Reinigung wird das Rohprodukt aus Eisessig unter Zusatz von etwas Zinnchlorür umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt gegen 70 Proz., wenn das angewandte Naphthsultam ausreichend rein war.

Das *Dichlornaphthsultam* krystallisiert in glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 195°. In Eisessig, in Benzol und in Alkohol ist es in der Hitze ziemlich löslich, weniger löst es sich in der Kälte, in Äther ist es schwer löslich.

0,1617 g gaben 0,1346 $BaSO_4$ und 0,1701 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_5O_2Cl_2NS$	Gef.
S	11,70	11,43
Cl	25,86	26,01

Verdünnte Natronlauge löst das *Dichlornaphthsultam* unter Salzbildung mit gelber Farbe; aus der warmen genügend konz. Lösung scheidet sich das *Natriumsalz* in glänzenden gelben Blättchen ab. Bei der weiteren Einwirkung von Chlor geht das *Dichlorderivat* in ein *Tri-* bzw. in ein *Pentachlorderivat* über, die beide das Verhalten von Ketochloriden zeigen. In Eisessiglösung läßt es sich durch Salpetersäure zu einem *Monochlornaphthsultamchinon* oxydieren, das später beschrieben werden soll.

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure dargestellt und aus heißem Eisessig umkrystallisiert. Weiße Krystallblättchen vom Schmelzp. 170°, in Eisessig leicht, in Alkohol schwer löslich, unlöslich in Alkali.

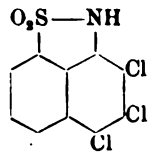
0.1664 g gaben 0,1209 $BaSO_4$ und 0,1519 AgCl.

	Ber. für $C_{12}H_7O_3Cl_2NS$	Gef.
S	10,17	9,98
Cl	22,50	22,57

[1]) Die Nebenprodukte stammen im wesentlichen aus den Verunreinigungen des Naphthsultams.

Digitized by Google

2,3,4-Trichlornaphthsultam,



Aus dem Tetrachlordihydronaphthsultam und aus dem Pentachlortetrahydronaphthsultam darstellbar.

Man verteilt das Tetrachlorderivat in 10 Tln. Eisessig, erwärmt und setzt nach und nach Zinnchlorürlösung[1]) in geringem Überschuß zu, es tritt Erhitzung ein, das Tetrachlorid geht in Lösung und das Reduktionsprodukt scheidet sich in weißen Nadeln ab. Dann wird zum Sieden erhitzt, erkalten gelassen, die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt und aus heißem Eisessig umkrystallisiert.

Zur Darstellung aus dem Pentachlorderivat erhitzt man dieses mit 10 Tln. Eisessig bis zur Lösung und setzt in der Siedehitze langsam 5 Tle. der käuflichen konz. Natriumbisulfitlösung zu. Zunächst tritt Abscheidung von Chlornatrium ein, dann aber scheidet sich das Reduktionsprodukt als dicker Krystallbrei aus; es wird mit 3 Tln. verdünnter Salzsäure (2n) gut durchgerührt, abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert. Die Ausbeute ist auch hier eine gute.

Das *Trichlornaphthsultam* krystallisiert aus Eisesssig in weißen Nadeln vom Schmelzp. 235°. Es ist schwer löslich in kaltem Alkohol und in Benzol, leichter in Eisessig, namentlich in der Hitze.

0,1443 g gaben 0,1077 $BaSO_4$ und 0,2019 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_4O_2Cl_3NS$	Gef.
S	10,39	10,25
Cl	34,48	34,60

Im Gegensatz zum Dichlorderivat gibt das *Trichlornaphthsultam* keine Acetylverbindung. Das *Natriumsalz* ist schwer löslich, aus heißem Wasser krystallisiert es in

[1]) Eine Lösung von Zinn in konz. Salzsäure, 1 ccm = 0,25 Zinn.

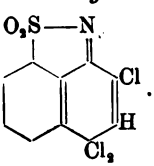
Digitized by Google

schön glänzenden gelben Blättern. Salpetersäure oxydiert das Trichlorid zum *Dichlornaphthsultamchinon*; beim Behandeln mit Chlor in Eisessiglösung geht es wieder in *Tetrachlordihydronaphthsultam* über.

Chlorderivate des Di- und Tetrahydronaphthsultams.

Von hierher gehörigen Verbindungen haben wir ein *Trichlor-* und ein *Tetrachlordihydronaphthsultam*, sowie ein *Pentachlortetrahydronaphthsultam* dargestellt, die in ihrem allgemeinen Verhalten den entsprechenden Chlorprodukten aus *α-Naphthol* gleichen. Das *Tri-* und das *Pentachlorid* bilden sich beim Chlorieren des Naphthsultams, das *Tetrachlorid* entsteht aus der Pentachlorverbindung durch Abspalten von Salzsäure.

2-Chlor-4-dichlordihydronaphthsultam,



Diese Verbindung, welche wir kurz als *Trichlordihydronaphthsultam* bezeichnen wollen, existiert in zwei Formen: einer gelben labilen und einer weißen stabilen. Beide Formen, namentlich die weiße Form, sind phototrop.

I. Labile, gelbe Form.

10 g Naphthsultam werden in 100 ccm Chloroform gut verteilt und ohne zu kühlen so lange ein kräftiger Chlorstrom eingeleitet, bis die Flüssigkeit deutlich nach Chlor riecht; es tritt Erwärmung ein und das Naphthsultam geht in Lösung. Man läßt 12 Stunden verschlossen stehen, filtriert von einer etwaigen Ausscheidung ab, die meistens aus *Dichlornaphthsultam* besteht und läßt die braune Lösung, welche noch schwach nach Chlor riechen muß, verdunsten. Der dunkle Rückstand wird wiederholt mit etwas Chloroform oder Äther angerieben, auf Ton abgesaugt und einige Male aus heißem Benzol umkry-

Digitized by Google

stallisiert. Die Ausbeute beträgt im günstigsten Fall 50—55 Proz. der berechneten.[1])

Das labile *Trichlordihydronaphthsultam* krystallisiert aus Chloroform in derben, gelben Nadeln und Prismen, aus Benzol in dicken, gelben, durchsichtigen Tafeln, welche Benzol enthalten und beim Liegen an der Luft verwittern. In beiden Lösungsmitteln ist es ziemlich löslich, namentlich in der Wärme, auch in Alkohol und in Eisessig löst es sich. Im Schmelzröhrchen in ein auf 195° erhitztes Bad gebracht, schmilzt es, erstarrt aber sofort wieder und schmilzt nun erst gegen 250° unter Zersetzung; es ist in die weiße, schwer lösliche Modifikation übergegangen. Dieselbe Umwandlung vollzieht sich, wenn es mit Eisessig gekocht wird, es geht in Lösung und die weiße Form scheidet sich nach kurzer Zeit ab.

0,1472 g gaben 0,1117 $BaSO_4$ und 0,2041 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_4O_2Cl_2NS$	Gef.
S	10,39	10,42
Cl	34,48	34,28

Wird das *gelbe Trichlordihydronaphthsultam* im gepulverten Zustande dem Sonnenlicht ausgesetzt, so färbt es sich grünlich, beim Aufbewahren im Dunkeln verschwindet diese Färbung wieder, ebenso beim Erhitzen auf 100°.

II. Weiße, stabile Form.

Wird am einfachsten aus der gelben Form dargestellt. Man verfährt, wie oben angegeben worden ist, erhitzt aber den nach Abdunsten des Chloroforms bleibenden dunkeln Rückstand kurze Zeit mit Eisessig zum Sieden, läßt erkalten und krystallisiert das Ausgeschiedene wiederholt aus siedendem Eisessig um. Die Ausbeute ist ungefähr die gleiche wie bei der gelben Form.

Das *weiße Trichlordihydronaphthsultam* krystallisiert aus heißem Eisessig in kleinen Blättchen oder flachen Nadeln, die leicht einen Stich ins Graue zeigen; rasch

[1]) Bei Anwendung von ganz reinem Naphthsultam ist der Rückstand gelb krystallinisch und die Ausbeute besser.

Digitized by Google

erhitzt, schmilzt es unter starker Zersetzung bei ungefähr 252°; in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es schwer löslich.

Gegen Licht ist die *weiße Form* viel empfindlicher als die *gelbe*, auch im zerstreuten Licht tritt langsame Färbung ein, rasch erfolgt sie im Sonnenlicht. Die Substanz wird violett bis blau, nimmt aber beim Aufbewahren im Dunkeln die ursprüngliche Farbe wieder an; auch beim Erhitzen auf dem Wasserbad verschwindet die Blaufärbung. Eine genügend hoch erhitzte Probe färbt sich nicht im Sonnenlicht.

0,1201 g gaben 0,0921 $BaSO_4$ und 0,1665 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_4O_2Cl_3NS$	Gef.
S	10,39	10,53
Cl	34,48	34,28

Das *Trichlordihydronaphthsultam* — beide Formen verhalten sich gleich — zeigt durchaus das Verhalten einer chinoiden Verbindung. In Eisessiglösung macht es aus Jodkalium Jod frei, von Reduktionsmitteln wie Zinnchlorür oder Natriumbisulfit wird es glatt zu dem oben beschriebenen *Dichlornaphthsultam* reduziert. Mit Anilin reagiert es sehr leicht unter Bildung eines charakteristischen *Dianilids* des *Chlornaphthsultamchinons* (Formel IX, vgl. unten); es kann in dieser Beziehung verglichen werden mit dem *Trichlorketodihydronaphthalin*, nur daß hier auch der zweite Anilinrest an Stelle von Chlor tritt, nicht an Stelle von Wasserstoff; man erhält *Anilidonaphthochinonanil.*[1])

In wäßrigem Alkali ist das *Trichlordihydronaphthsultam* unlöslich, bei Gegenwart von Alkohol löst es sich mit rotbrauner Farbe; Säuren fällen aus dieser Lösung ein *Chinonderivat* des *Naphthsultams*, dessen Untersuchung noch aussteht.

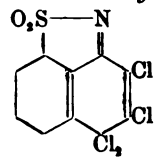
Durch Einwirkung von Chlor läßt sich das *Trichlordihydronaphthsultam* in das *Pentachlortetrahydronaphthsultam* überführen; die Umwandlung gelingt einigermaßen leicht

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 21, 1039 (1888).

Digitized by Google

aber nur mit der gelben Form in Eisessiglösung, viel weniger gut in Chloroformlösung. Die weiße Modifikation reagiert sehr träge mit Chlor.

2,3-Dichlor-4-dichlordihydronaphthsultam,



Aus dem Pentachlortetrahydronaphthsultam durch Abspaltung von Salzsäure dargestellt. Die Abspaltung läßt sich durch Lösen in Pyridin oder durch Erhitzen mit Natriumacetat in Eisessiglösung erreichen.

Man trägt das Pentachlorderivat in 5 Tle. Pyridin ein; es löst sich unter Erwärmung auf und nach kurzer Zeit scheidet sich die Tetrachlorverbindung ab. Man rührt noch etwas durch, verdünnt mit dem gleichen Volum Alkohol, säuert mit verdünnter Salzsäure an, saugt das Ausgeschiedene ab und krystallisiert aus heißem Eisessig um.

Oder das Pentachlorid wird mit 10 Tln. Eisessig zum Sieden erhitzt und 0,5 Tle. wasserfreies Natriumacetat zugesetzt. Die Reaktion tritt rasch ein und das Tetrachlorderivat scheidet sich ab, man setzt etwas Wasser zu, läßt erkalten, saugt ab und krystallisiert aus Eisessig um. Ein Überschuß von Natriumacetat und längeres Erhitzen ist zu vermeiden, andernfalls nimmt die Flüssigkeit eine tiefrote Farbe an und schließlich geht alles in Lösung; wie es scheint unter Bildung eines Chloroxyderivats des Naphthsultamchinons.

Das *Tetrachlordihydronaphthsultam* krystallisiert aus Eisessig in weißen, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 254°, in kaltem Eisessig ist es schwer löslich, ebenso in Äther, Benzol und Chloroform.

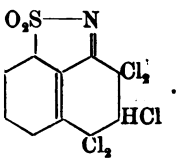
0,0997 g gaben 0,0688 $BaSO_4$ und 0,1687 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_8O_2Cl_4NS$	Gef.
S	9,34	9,47
Cl	41,36	41,84

Digitized by Google

Die *Tetrachlorverbindung* zeigt wie das Trichlorderivat das Verhalten einer chinoiden Verbindung; aus Jodkalium macht sie in Eisessiglösung Jod frei, Reduktionsmittel — Zinnchlorür, Natriumbisulfit — führen sie in das oben beschriebene *Trichlornaphthsultam* über. Wäßriges Alkali wirkt nur sehr langsam ein, bei Gegenwart von Alkohol erfolgt Lösung mit grünlichblauer Farbe, Salzsäure scheidet daraus einen schmutziggrauen, aufgequollenen Niederschlag ab. Mit Anilin in alkoholischer oder essigsaurer Lösung gelinde erwärmt, tauscht die Tetrachlorverbindung 1 At. Chlor gegen den Rest NHC_6H_5 aus; wird dieses *Anilid* (Formel XIV) mit Anilin vorsichtig erwärmt, so geht die Reaktion weiter, es entsteht ein *Monochlordianilid*, identisch mit dem aus dem *Trichlordihydronaphthsultam* dargestellten.

2-Dichlor-3-chlor-4-dichlortetrahydronaphthsultam (Pentachlortetrahydronaphthsultam),



Entsteht bei der erschöpfenden Chlorierung des Naphthsultams in Eisessiglösung.

Man verteilt Naphthsultam in 10 Tln. Eisessig und leitet, ohne zu kühlen, bis zur Sättigung einen kräftigen Chlorstrom ein. Unter starker Erwärmung tritt Lösung des Naphthsultams ein, doch scheidet sich meistens schon während des Einleitens ein Teil des entstandenen Pentachlorids ab. Das chlorhaltige Gemisch bleibt gut verschlossen unter häufigem Umschütteln 2 Tage stehen, um noch etwa vorhandenes Trichlorderivat in das Pentachlorid überzuführen, dann wird abgesaugt, die Lauge etwas verdunsten gelassen, wodurch noch etwas Pentachlorverbindung gewonnen wird; die in reichlicher Menge entstehenden amorphen Nebenprodukte bleiben in

Digitized by Google

der Mutterlauge gelöst. Zur Reinigung krystallisiert man das Rohprodukt aus Benzol oder Eisessig um. Die Ausbeute beträgt 60—65 Proz. der berechneten.

Das *Pentachlortetrahydronaphthsultam* krystallisiert aus Benzol in dicken, farblosen Nadeln und Prismen, die Benzol enthalten und an der Luft verwittern, aus Eisessig scheidet es sich in glänzenden, tafelförmigen Krystallen ab. Der Schmelzp. liegt bei 211°. In heißem Benzol und in heißem Eisessig ist das Pentachlorid ziemlich löslich, viel weniger löst es sich in der Kälte, in Alkohol und in Äther ist es sehr schwer löslich.

I. 0,2283 g (aus Benzol umkrystallisiert, bei 80° in luftverdünntem Raum getrocknet) gaben 0,2715 CO_2 und 0,0269 H_2O.

II. 0,1549 g gaben 0,0953 $BaSO_4$ und 0,2903 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_4O_2Cl_5NS$	Gef. I	Gef. II
C	31,65	32,42	—
H	1,07	1,32	—
Cl	46,73	—	46,33
S	8,45	—	8,45

Das *Pentachlortetrahydronaphthsultam* gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür das oben beschriebene *Dichlornaphthsultam*, als Zwischenprodukt entsteht jedenfalls *Trichlordihydronaphthsultam*. Pyridin sowie Natriumacetat in Eisessiglösung führen Abspaltung von Salzsäure herbei; es entsteht das schon beschriebene *Tetrachlordihydronaphthsultam*. Auch Natriumbisulfit bewirkt Abspaltung von Salzsäure; gleichzeitig tritt aber auch Reduktion ein, man erhält *Trichlornaphthsultam*. Aus Jodkalium macht das Pentachlorid in Eisessiglösung Jod frei; auch hier wird zunächst Abspaltung von Salzsäure erfolgen. Von wäßrigem Alkali wird es nur sehr langsam angegriffen, alkoholisches löst mit grünblauer Farbe, Salzsäure fällt aus der Lösung einen grauen, aufgequollenen Niederschlag, genau wie beim Tetrachlorid.

Mit Anilin entstehen aus dem Pentachlorid dieselben Verbindungen wie aus dem *Tetrachlordihydronaphthsultam*,

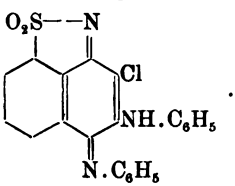
Digitized by Google

zunächst ein *Trichloranilid* (Formel XIV), dann bei weiterer Einwirkung von Anilin ein *Monochlordianilid* (XV, vgl. den folgenden Abschnitt).

Anilide aus Trichlor- und aus Tetrachlordihydronaphthsultam.

Das *Tri-* und das *Tetrachlorderivat* reagieren als chinoide Verbindungen leicht mit Anilin und anderen primären Aminen. Es entstehen Verbindungen, die als Derivate eines *Naphthsultamchinons* aufgefaßt und mit den Derivaten des *Naphthochinons* verglichen werden können. Auch das *Pentachlorderivat* reagiert mit Anilin; hier tritt aber zunächst Abspaltung von Salzsäure ein und die sich bildenden Verbindungen sind identisch mit den aus dem Tetrachlorid erhaltenen.

2-Chlor-3-anilidonaphthsultamchinonanil,



Diese Verbindung wird am besten aus dem *Trichlordihydronaphthsultam* dargestellt, läßt sich aber auch aus der *Anilidoverbindung* des *Tetrachlordihydronaphthsultams* erhalten.

Man verteilt gelbes oder weißes Trichlordihydronaphthsultam in 10 Tln. Alkohol, setzt 2 Tle. Anilin zu und schüttelt längere Zeit kräftig durch. Unter schwacher Erwärmung geht das Trichlorid allmählich in Lösung und die Anilidoverbindung scheidet sich in roten Blättchen ab, die abgesaugt und nach gutem Auswaschen mit Alkohol aus Eisessig umkrystallisiert werden. Die Ausbeute beträgt nur 35—40 Proz. der berechneten; die entstehenden Nebenprodukte bleiben in der alkoholischen Mutterlauge gelöst, sie können mit Wasser und verdünnter Salzsäure zur Abscheidung gebracht werden, sind aber amorph und wenig charakteristisch.

Digitized by Google

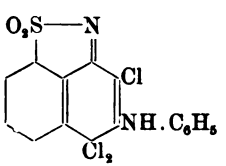
Die Verbindung krystallisiert aus Eisessig in orangeroten, glänzenden Blättchen oder breiten Nädelchen die bei 215° unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol ist sie wenig löslich, in heißem Eisessig löst sie sich ziemlich leicht, weniger in kaltem, leicht löslich in Chloroform. Konz. Schwefelsäure gibt eine schwarzgrüne Lösung, die allmählich heller wird und dann auf Wasserzusatz das Monanilid (X) abscheidet.

I. 0,1243 g gaben 0,0703 $BaSO_4$ und 0,0413 AgCl.
II. 0,1371 g „ 11,8 ccm Stickgas bei 12° u. 752 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{14}O_2N_2ClS$	Gef. I	II
S	7,64	7,77	—
Cl	8,43	8,22	—
N	10,02	—	10,20

In Alkali ist das Dianilid unlöslich, auf Zusatz von Alkohol löst es sich mit braunroter Farbe unter Abspaltung von Anilin; Salzsäure fällt aus der alkalischen Lösung einen braunroten amorphen Niederschlag, der noch nicht untersucht ist. Alkoholische Salzsäure oder Schwefelsäure bewirken in der Siedehitze Abspaltung von Anilin unter Bildung der unten beschriebenen Anilidoverbindung.

2-Chlor-3-anilido-4-dichlordihydronaphthsultam,



Man verteilt 1 Tl. Tetrachlordihydronaphthsultam in in 10 Tln. Alkohol, setzt 1 Tl. Anilin zu und erwärmt unter gutem Rühren gelinde im Wasserbad; das Tetrachlorid geht langsam in Lösung und die Anilidoverbindung scheidet sich krystallinisch mit braunroter Farbe ab. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol wird aus Eisessig umkrystallisiert.

Digitized by Google

Auch aus dem Pentachlortetrahydronaphthsultam kann die Anilidoverbindung dargestellt werden. Man wendet 1,5 Tl. Anilid an, verfährt im übrigen aber in gleicher Weise.

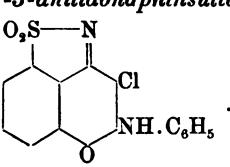
Die *Trichloranilidoverbindung* krystallisiert aus Eisessig in bräunlichen Nadeln, welche bei 200° sich schwärzen und bei weiterem Erhitzen ohne sichtbaren Schmelzpunkt allmählich zersetzen. In Alkohol und in Benzol ist die Verbindung sehr schwer löslich, leichter löst sie sich in heißem Eisessig.

I. 0,1508 g gaben 0,0879 $BaSO_4$ und 0,1622 AgCl.
II. 0,1464 g „ 0,1575 AgCl.
III. 0,1627 g (aus Pentachlorid dargestellt) gaben 0,1758 AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_9O_2Cl_3N_2S$	Gef. I	II	III
S	8,02	8,00	—	—
Cl	26,62	26,60	26,54	26,71

Mit 2 n-Alkali übergossen, färbt sich die Verbindung dunkel und es tritt starker Geruch nach Isonitril auf; in Lösung geht wenig, auf Zusatz von Alkohol findet mit bräunlichgelber Farbe Lösung statt, Salzsäure scheidet daraus einen schwarzbraunen Niederschlag ab. Konz. Schwefelsäure löst das Anilid mit braunroter Farbe, auf Zusatz von Wasser scheidet es sich wieder ab. Beim Erwärmen mit Anilin geht es in das *Monochlordianilid* (IX) über.

2-Chlor-3-anilidonaphthsultamchinon,



Man erhitzt das oben beschriebene Dianilid mit alkoholischer Salzsäure (4 Vol. Alkohol, 1 Vol. konz. Salzsäure) zum Sieden, das rote Dianilid verschwindet allmählich und dunkelviolette Blättchen scheiden sich aus, die nach dem Auswaschen mit Alkohol aus Eisessig umkrystallisiert werden.

Digitized by Google

Dunkelviolette, schön metallisch glänzende Blättchen, gegen 265° unter Zersetzung schmelzend; mäßig löslich in Eisessig, wenig löslich in Alkohol und in Benzol, leichter in Chloroform.

I. 0,1329 g gaben 0,0927 $BaSO_4$ und 0,0572 AgCl.
II. 0,1431 g „ 10,3 ccm Stickgas bei 19° u. 746 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_9O_3ClN_2S$	Gef. I	Gef. II
S	9,30	9,58	—
Cl	10,28	10,64	—
N	8,15	—	8,26

Konz. Schwefelsäure löst das Anilid ohne Zersetzung mit dunkelvioletter Farbe. In Alkali ist es unlöslich, auf Zusatz von Alkohol geht es mit violetter Farbe in Lösung, die in der Kälte langsam, in der Hitze rasch braunrot wird. Hierbei spaltet sich Anilin ab, wahrscheinlich unter Bildung eines Chloroxynaphthsultamchinons.

[Mitteilungen aus dem medizinisch-chemischen Institut der Universität Bern.]

Über ω-Sulfonsäuren des Salicylsäure-p-aminophenylesters und ihre Derivate;

von *J. Abelin* und *M. Perelstein.*

[I. Mitteilung.]

(Eingelaufen am 1. September 1915.)

Die ω-Sulfonsäuren der Amine von der allgemeinen Formel

$$R.NH{-}\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{CH}}{-}O.SO_2H$$

(R = Alkyl oder Aryl, R′ = H, Alkyl oder Aryl) können auf verschiedene Weise gewonnen werden, und zwar:

Digitized by Google

1. durch Einwirkung der Aldehyde auf die Aminsulfite (Schiff);

2. durch Addition von Bisulfit an die Schiffschen Basen (Miller und Plöchl);

3. durch Kondensation der Amine mit den Aldehydbisulfiten (Eibner).

Die erstgenannte Reaktion, die hauptsächlich von Schiff[1]) studiert wurde, ist für die Darstellung der ω-Sulfonsäuren der Amine nicht geeignet. Läßt man die Aldehyde auf die Sulfite bzw. Bisulfite der Amine einwirken, so entstehen neben den betreffenden ω-Sulfonsäuren zahlreiche Nebenprodukte, die sich kaum voneinander trennen lassen. So hat Speroni[2]) nachgewiesen, daß z. B. aus Benzaldehyd und Anilinsulfit je nach der Verschiedenheit des Lösungsmittels, dem Gehalte an schwefliger Säure und der Konzentration der Lösungen Verbindungen entstehen können, die auf 1 Mol. Aldehyd sowohl 2 Mol., als auch 1 Mol. Anilin enthalten. Auch der Gehalt an SO_2 kann variieren.

Die Methode von Miller und Plöchl[3]) beruht auf der Beobachtung, daß die Schiffschen Basen, welche die Atomgruppierung $-C\begin{matrix}=N-R\\ H\end{matrix}$ besitzen, ebenso wie die Aldehyde $-C\begin{matrix}=O\\ H\end{matrix}$ das Bisulfit anzulagern vermögen:

$$RN{=}CH \longrightarrow RNH{-}CH{-}OSO_2Na$$
$$\quad\;\; | \qquad\qquad\quad |$$
$$\quad\;\; R \qquad\qquad\quad R$$
$$H \quad SO_3Na$$

Diese Methode, die eine Zeitlang auch in der Technik gebraucht wurde,[4]) hat aber in der Reihe der aliphatischen Aldehyde, besonders beim technisch am meisten

---

[1]) H. Schiff, diese Annalen **140**, 125 (1866); **144**, 145 (1867); **210**, 123 (1881).

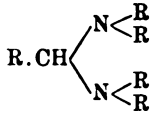
[2]) Speroni, diese Annalen **325**, 354 (1902).

[3]) Miller und Plöchl, Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 1700 (1891).

[4]) D.R.-P. 132621. L. Henry, Bull. de l'Acad. roy. Belgique 741 (1904).

Digitized by Google

in Betracht kommenden Formaldehyd, den Nachteil, daß die Schiffschen Basen sich sehr leicht polymerisieren. Außerdem können auf Grund dieser Reaktion nur die Alkalisalze der ω-Sulfonsäuren der *primären*, nicht aber die der *sekundären* Amine erhalten werden, da ja die Schiffschen Basen der letzteren keine doppelte Bindung haben, sondern nach dem Typus



aufgebaut sind.

Am bequemsten läßt sich die unter 3 angegebene Methode durchführen, die in der Umsetzung der Aldehyd- (und Keton-)bisulfite mit Aminen besteht. Es können dabei nicht nur primäre, sondern auch sekundäre Amine angewendet werden. Nach den Beobachtungen von Bucherer und Knoevenagel reagieren aber die Aldehydbisulfite mit den sekundären Aminen viel schwieriger, als mit den primären. Nach Knoevenagel und Lebach[1]) reagieren auch die Carbonsäure- und die Sulfonsäureamide mit den Aldehydbisulfiten unter Bildung von ω-Sulfonsäuren.

Konstitution der ω-Sulfonsäuren der Amine.

Für die ω-Sulfonsäuren der Amine kommen zwei Formeln in Betracht:

1. $R.NH—\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{CH}}—SO_3H$, 2. $R.NH.\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{CH}}.O.SO_2H$.

Nach Formel 1 wären die ω-Sulfonsäuren als Sulfonate, nach Formel 2 dagegen als Ester der schwefligen Säure zu betrachten. Während man früher fast allgemein die ω-Sulfonsäuren der Amine als Sulfonate aufgefaßt hat (Schiff,[2]) Eibner[3])), sprechen zahlreiche

[1]) Knoevenagel und Lebach, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 4095 (1904).

[2]) Schiff, diese Annalen **210**, 131 (1881).

[3]) Eibner, diese Annalen **316**, 89 (1901).

Digitized by Google

neuere Arbeiten für die Unwahrscheinlichkeit dieser Formel. So haben Reinking, Dehnel und Labhardt[1]) festgestellt, daß sich die in der Literatur als Sulfonsäuren beschriebenen Verbindungen auf Grund ihres Verhaltens bei der Reduktion in 2 Gruppen einteilen lassen:

1. solche, deren Reduktionsprodukte in der Wärme Indigocarmin reduzieren,

2. solche, deren Reduktionsprodukte Indigocarmin nicht reduzieren.

Die nähere Verfolgung dieser Reaktion ergab, daß die ω-Sulfonsäuren (und die ihnen nahe verwandten Aldehydbisulfite) bei der Reaktion mit Metall und Säure Verbindungen liefern, die Indigocarmin in der Wärme kräftig reduzieren, und die als *Sulfoxylate* aufzufassen sind.

$$\equiv C{-}OSO_2Na + H_2 \longrightarrow \equiv C{-}OSONa + H_2O.$$

Es handelt sich also um Verbindungen, bei denen der Kohlenstoff und der Schwefel vermittelst eines Sauerstoffatoms miteinander verbunden sind. Dagegen geben die wahren Sulfonsäuren, die zweifellos eine direkte Kohlenstoff-Schwefelbindung besitzen, bei der Reduktion *Sulfinsäuren*, die Indigocarmin gegenüber kein Reduktionsvermögen aufweisen.

$$\equiv C.SO_2Na + H_2 \longrightarrow \equiv C.SO_2Na + H_2O.$$

Gegen eine direkte Kohlenstoff-Schwefelbindung in den ω-Sulfonsäuren spricht auch die leichte Austauschbarkeit der SO_3Na-Gruppe in ihnen. Bucherer[2]), sowie auch Knoevenagel[3]) haben nämlich gefunden, daß sich die SO_3Na-Gruppe der ω-Sulfonsäuren mit größter Leichtigkeit durch die Gruppe —CN ersetzen läßt —, eine Reaktion, die mit der zuerst von O. Müller[4]) beobachteten Austauschbarkeit der SO_3Na-Gruppe

[1]) Reinking, Dehnel und Labhardt, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1069 (1905).

[2]) Bucherer, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 986 (1906).

[3]) Knoevenagel, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 4073 (1904).

[4]) O. Müller, Ber. d. d. chem. Ges. **4**, 980 (1871).

Digitized by Google

gegen —CN im Benzaldehydbisulfit in Parallele zu setzen ist. Diese Reaktion wird bekanntlich bei der Darstellung der Mandelsäure angewendet,[1]) sie kann auch zur Gewinnung des Phenylglycins und der Phenylglycin-o-carbonsäure dienen.[2])

Für die Auffassung der ω-Sulfonsäuren als Schwefligsäurederivate würde ferner die von uns gemachte Beobachtung sprechen, daß es leicht gelingt, in ihnen nicht nur den SO_3Na-Rest, sondern auch den Alkylenrest abzuspalten. So läßt sich z. B. in allen bis jetzt untersuchten ω-Methylsulfonsäuren und ihren Salzen der Formaldehyd sehr leicht mit Hilfe der von Schryver[3]) beschriebenen Reaktion nachweisen. Auch in den höheren ω-Alkyl- (bzw. Aryl-)sulfonsäuren lassen sich die entsprechenden Aldehyde mit größter Leichtigkeit nachweisen.

Außerdem besitzen die Alkalisalze der ω-Methylsulfonsäure des Salicylsäureamidophenylesters eine hohe Desinfektionswirkung, die nur der leichten Abspaltbarkeit des stark baktericid wirkenden Formaldehyds zuzuschreiben ist, da ja erfahrungsgemäß die Alkalisalze der organischen Säuren entweder gar nicht, oder nur ganz gering desinfizierend wirken.

Auch das *pharmakologische Verhalten* der ω-Sulfonsäuren macht die Annahme des Vorhandenseins einer Sulfogruppe im Molekül unwahrscheinlich. Die mit den neu hergestellten Verbindungen ausgeführten pharmakologischen Versuche sollen an anderer Stelle ausführlich beschrieben werden; hier möge nur folgendes erwähnt werden: Im Gegensatz zu den physiologisch meistens unwirksamen Sulfoverbindungen behalten die ω-Sulfonsäuren des p-Amidosalols und ihre Derivate die dem Gesamtmolekül zukommenden pharmakologischen Eigenschaften.

---

[1]) D.R.-P. 85230, Kl. 12.

[2]) Bucherer und Knoevenagel, l. c.

[3]) Schryver, Zentralbl. 1910, I, 1366.

Digitized by Google

Die wahren *Sulfoverbindungen* und die *ω-Sulfonsäuren* lassen sich also nicht nur *chemisch*, sondern auch *physiologisch* voneinander unterscheiden.

Die Aldehydbisulfite reagieren mit dem p-Amidophenylester der Salicylsäure viel langsamer und träger als mit dem Anilin, Toluidin, p-Phenetidin usw. Während in letzterem Falle die Reaktion bei ganz schwachem Erwärmen oder sogar bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt werden kann, muß man das Reaktionsgemisch aus Aldehydbisulfit (besonders Formaldehydbisulfit) und p-Amidosalol längere Zeit im Sieden halten, um die entsprechenden ω-Sulfonsäuren zu gewinnen. Dieses Verhalten des p-Amidophenylesters der Salicylsäure ist auf die Abschwächung der basischen Eigenschaften der NH_2-Gruppe durch den Salolrest zurückzuführen.

Die ω-Sulfonsäuren haben keinen eigentlichen Schmelzpunkt. Man dürfte vielmehr von einem *Zersetzungspunkt* sprechen. Bei einer gewissen Temperatur spalten die ω-Sulfonsäuren die schweflige Säure ab, färben sich gelb oder rot und werden vollkommen zersetzt.

Die ω-Sulfonsäuren (und auch die Aldehydbisulfite, außer dem Formaldehydbisulfit), mit Ausnahme der ω-Methylsulfonsäuren, besitzen ein asymmetrisches Kohlenstoffatom:

$$R{-}NH{-}\overset{*}{C}H{-}OSO_2H\,.$$
$$\quad\quad\quad

Experimentelles.

Alkali- und Calciumsalz der ω-Methylsulfonsäure des Salicylsäure-p-aminophenylesters,

$(HO).C_6H_4.CO.O—C_6H_4.NH—CH_2O.SO_2Me.$

Man kann die Alkalisalze der formaldehydschwefligen Säure auf die freie Base des p-Amidosalols bzw. dessen salzsaures Salz entweder in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung einwirken lassen. Die letzte Methode hat den großen Vorteil, daß man zur Ausführung der Reaktion viel weniger von der Formaldehydbisulfitverbindung braucht. Bei mehrmaliger Ausführung dieser Reaktion wurde die Beobachtung gemacht, daß ein kleiner Zusatz von Natriumacetat die Reaktion begünstigt.

Das Natriumsalz der ω-Methylsulfonsäure des Salicylsäure-p-aminophenylesters wird in rein wäßriger Lösung wie folgt dargestellt:

10 g p-Amidosalol[1]) werden in wenig Wasser suspendiert, mit einer konzentrierten Lösung von 80—100 g Formaldehydnatriumbisulfit vermischt und so lange auf einem kochenden Wasserbad erwärmt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Die Flüssigkeit wird heiß filtriert und bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei man schnell eine schöne Krystallmasse erhält.

Die Darstellung des Natriumsalzes der ω-Methylsulfonsäure des Salicylsäure-p-amidophenylesters in wäßrig-alkoholischer Lösung geschieht wie folgt: 75 g p-Amidosalol, 100 g Formaldehydnatriumbisulfit, 150 g Alkohol, 200 g Wasser und 15 g Natriumacetat werden über freier Flamme bis zur vollständigen Auflösung erhitzt, heiß filtriert und stehen gelassen. Nach einiger Zeit krystallisiert das Natriumsalz in glänzenden Nadeln aus. Es wird abfiltriert, getrocknet und aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert. Aus Methylalkohol erhält man das Salz in langen, prachtvollen Prismen. Das Natriumsalz ist in Wasser (besonders bei 30—40°) leicht, in Alkohol schwer

[1]) Vgl. Beilstein, Suppl. II, S. 888, D. R. P. 62533.

Digitized by Google

löslich. Die wäßrige Lösung des Salzes hat, wie die meisten ω-methylsulfonsauren Salze aromatischer Amine, eine gelbliche Farbe, sie reagiert neutral, gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung und reduziert in der Wärme ammoniakalische Silberlösung. Beim Schütteln mit einigen Tropfen Bromwasser färbt sich die wäßrige Lösung des Salzes violett. Der Nachweis des Formaldehyds geschieht nach der Methode von Schryver.

Das *Natriumsalz* krystallisiert mit 1 Mol. Wasser und zersetzt sich beim Erhitzen im Capillarrohr unter Rotfärbung und Gasentwicklung bei 228°.

Wasserbestimmung: 0,5015 g Substanz verloren bei 110° 0,026 Wasser.

Ber. für $C_{14}H_{12}O_6NSNa + H_2O$	Gef.
H_2O 4,96	5,05

0,2018 g gaben 0,1305 $BaSO_4$.
0,401 g „ 14,2 ccm Stickgas bei 15° und 724 mm Druck.
0,3635 g „ 0,3635 CO_2 und 0,0665 H_2O.

Ber. für $C_{14}H_{12}O_6NSNa + H_2O$	Gef.
C 48,70	48,36
H 3,47	3,60
N 3,85	3,93
S 8,81	8,88

Die Darstellung des *Kaliumsalzes* der ω-Methylsulfonsäure des Salicylsäure-p-aminophenylesters ist derjenigen des Natriumsalzes ganz analog. Weiße Blättchen aus Alkohol und Wasser.

0,370 g gaben 0,0835 K_2SO_4.

Ber. für $C_{14}H_{12}O_6NSK + H_2O$	Gef.
K 10,32	10,15

Das *Lithiumsalz* entsteht, wenn man eine wäßrige Suspension der ω-Methylsulfonsäure des Salicylsäure-p-aminophenylesters mit Lithiumcarbonat versetzt.

Das *Calciumsalz* entsteht in ganz analoger Weise. Es krystallisiert mit 2 Mol. Wasser und ist in Wasser löslich.

0,5550 g gaben 0,995 $CaSO_4$.

Ber. für $(C_{14}H_{12}O_6NS)_2Ca + 2\,H_2O$	Gef.
Ca 5,59	5,30

Digitized by Google

Natriumsalz der ω-Äthylsulfonsäure des Salicylsäure-p-aminophenylesters,

$$HO.C_6H_4.CO.O—C_6H_4—NH—\overset{*}{C}H—OSO_2Na + H_2O\ .$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_3$$

11 g Acetaldehyd werden tropfenweise zu 65 g einer stark abgekühlten, etwa 40prozentigen Natriumbisulfitlösung zugesetzt und die Mischung gut durchgeschüttelt. Das gebildete Acetaldehydnatriumbisulfit wird mit 75 g p-Amidosalol, 250 ccm Alkohol und 500 ccm Wasser versetzt, über freier Flamme bis zur vollständigen Auflösung des Gemisches erhitzt und heiß filtriert. Es kommt oft vor, daß das gebildete Natriumsalz nicht auskrystallisiert. In diesen Fällen ist ein Zusatz von größeren Mengen Natriumacetat sehr zu empfehlen. Die Wirkung des Natriumacetats ist wohl, wie die des Alkoholzusatzes, auf das Zurückdrängen der Hydrolyse zurückzuführen. Das Salz krystallisiert in schönen, farblosen Nadeln, die in Alkohol schwer, in Wasser etwas leichter löslich sind. Die wäßrige Lösung hydrolysiert leicht, gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung und reduziert ammoniakalische Silberlösung sehr leicht. Zersetzungsp. 149 bis 150°.

0,260 g gaben 9,2 ccm Stickgas bei 16° und 712 mm Druck.
0,211 g „ 0,129 $BaSO_4$.
0,1930 g „ 0,340 CO_2 und 0,075 H_2O.
0,1845 g „ 0,321 CO_2 „ 0,0725 H_2O.

Ber. für $C_{15}H_{14}O_6NSNa + H_2O$		Gef.	
C	47,74	47,45	48,08
H	4,24	4,32	4,37
N	3,71	3,92	
S	8,49	8,40	

Eine Wasserbestimmung konnte nicht ausgeführt werden, da sich die Substanz beim Erwärmen zersetzt. Bei 100—110° entsteht eine klebrige, rote Masse.

Digitized by Google

Natriumsalz der ω-Propylsulfonsäure des Salicylsäure-p-aminophenylesters,

$$HO.C_6H_4.CO.O—C_6H_4—NH—\underset{\overset{*}{|}}{CH}—O.SO_2Na\ .$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_2—CH_3$$

13 g stark gekühlten Propionaldehyds werden tropfenweise zu 45 g etwa 40prozentiger eisgekühlter Natriumbisulfitlösung unter starkem Umschütteln während $^1/_4$ Stunde zugegeben.

50 g dieses Gemisches, 38 g p-Amidosalol, 400 g Alkohol und 400 g Wasser werden über freier Flamme unter Zusatz von Natriumacetat erwärmt. Es gelingt dabei gewöhnlich nicht, eine klare Lösung zu erhalten. Von Ungelöstem wird heiß abfiltriert und das gut abgekühlte Filtrat, das intensiv nach Propionaldehyd riecht, mit sehr viel Natriumacetat versetzt und dann auf Eis stehen gelassen. Nach einiger Zeit fällt ein weißer, krystallinischer, sehr voluminöser Körper aus. Derselbe wird abfiltriert, mit nur wenig Wasser gewaschen, getrocknet und aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert. Weiße Tafeln, die in Wasser hydrolysieren. An der Luft nicht sehr beständig (Gelbfärbung). Die wäßrige Lösung des Salzes reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung schon bei ganz schwachem Erwärmen und gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

0,2474 g gaben 9,0 ccm Stickgas bei 15° und 710 mm Druck.
0,1880 g „ 0,3563 CO_2 und 0,0735 H_2O.

Ber. für $C_{16}H_{16}O_6NSNa$		Gef.
C	51,46	51,70
H	4,26	4,34
N	3,75	4,03

Die freie ω-Methylsulfonsäure des Salicylsäure-p-amidophenylesters,

$$HO.C_6H_4—CO.O—C_6H_4.NH—CH_2—OSO_2H + H_2O\ ,$$

wird am besten durch Versetzen der wäßrigen Suspensionen ihrer Salze mit Mineralsäuren erhalten.

Farblose, glänzende Nadeln, die in Wasser unlöslich

Digitized by Google

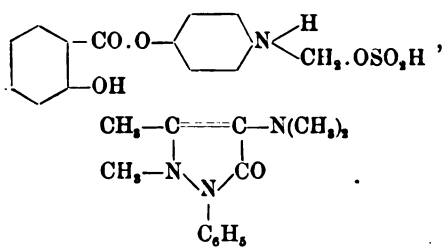
sind und die sich nur schwierig aus Alkohol umkrystallisieren lassen. Beim Erhitzen im Capillarrohr färbt sich die Substanz bei etwa 104° schwach rot; die Färbung verschwindet dann beim weiteren Erhitzen und bei 134° tritt Zersetzung unter Gasentwicklung und Rotfärbung ein. Die Säure krystallisiert mit 1 Mol. H_2O.

0,2048 g gaben 7,5 ccm Stickgas bei 18° und 723 mm Druck.
0,1693 g „ 0,307 CO_2 und 0,072 H_2O.

Ber. für $C_{14}H_{18}O_6NS + H_2O$		Gef.
C	49,27	49,43
H	4,64	4,72
N	4,10	4,09

Die ω-Methylsulfonsäure des Salicylsäure-p-aminophenylesters gibt unter bestimmten Bedingungen mit einigen basischen organischen Abkömmlingen salzartige Verbindungen. Die Salzbildung tritt in wäßriger Lösung nicht ein, läßt sich aber in einer wäßrig-methyl- bzw. äthylalkoholischen Lösung bzw. in verdünntem Aceton durchführen. Von diesen organischen Salzen sollen das 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon- und das Hexamethylentetraminsalz beschrieben werden.

Einwirkung des 4-Dimethylamino-1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolons auf die ω-Methylsulfonsäure des Salicylsäure-p-aminophenylesters,



70 g ω-Methylsulfonsäure des p-Amidosalols, 55 g 4-Dimethylamino-1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon, 130 ccm Aceton und 35 ccm Wasser werden in einem Kolben über freier Flamme so lange erhitzt, bis eine klare Lösung entsteht, heiß filtriert und stehen gelassen.

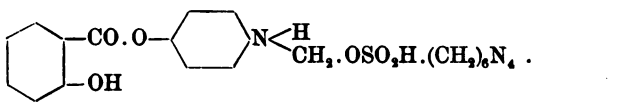
Digitized by Google

Nach längerer Zeit erhält man eine weiße, krystallinische Masse, die scharf abgesaugt, mit Methyl- und zuletzt mit Äthylalkohol gewaschen und dann getrocknet wird. Die erhaltene Verbindung läßt sich aus Aceton unter Zusatz von Wasser bzw. aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren. Bei der Darstellung dieser Verbindung empfiehlt es sich, einen kleinen Überschuß an 4-Dimethylamino-1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon zu nehmen. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung. Zersetzungsp. 140—141° unter Rotfärbung.

0,2045 g gaben 19,1 ccm Stickgas bei 16° und 718 mm Druck.
0,2575 g „ 24,4 ccm „ „ 13° „ 705 mm „
0,2775 g „ 0,1150 $BaSO_4$.
0,1678 g „ 0,3625 CO_2 und 0,0793 H_2O.

	Ber. für $C_{27}H_{30}O_7N_4S$	Gef.	
C	58,48	58,91	
H	5,41	5,25	
N	10,13	10,42	10,49
S	5,78	5,69	

Einwirkung von Hexamethylentetramin auf die ω-Methylsulfonsäure des Salicylsäure-p-aminophenylesters,



1 Mol Hexamethylentetramin und 1 Mol ω-Methylsulfonsäure des Salicylsäure-p-aminophenylesters werden in 800—850 ccm Alkohol suspendiert. Das Gemisch wird über freier Flamme zum Sieden gebracht und tropfenweise unter Umschütteln mit so viel Wasser versetzt, daß eine klare Lösung entsteht. Die heiße, gelb gefärbte Lösung wird filtriert und stehen gelassen. Nach einiger Zeit erhält man eine reichliche Krystallisation von schönen, weißen, glänzenden Nadeln, die sich nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 167° unter Gelb- bis Rotfärbung zersetzen. In Wasser wenig löslich, die wäßrige Lösung reagiert sauer. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung. Wird

Digitized by Google

die wäßrige Suspension des Salzes mit einigen Tropfen Bromwasser versetzt und umgeschüttelt, so tritt eine Violettfärbung auf.

0,1105 g gaben 15,3 ccm Stickgas bei 19° und 720 mm Druck.
0,2925 g „ 0,1420 $BaSO_4$.
0,1665 g „ 0,3180 CO_2 und 0,0840 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{25}O_6N_5S$	Get.
C	52,07	51,84
H	5,58	5,40
N	15,13	15,34
S	6,91	6,67

Es wurde gelegentlich die interessante Beobachtung gemacht, daß die Alkali- und Erdalkalisalze der ω-Methylsulfonsäure des Salicylsäure-p-aminophenylesters einige Xanthinderivate, wie Coffein oder Theophylin, in Lösung zu bringen vermögen. Dabei wird nicht nur die Löslichkeit des entsprechenden Xanthinderivates, sondern auch die des ω-sulfonsauren Salzes erhöht. Suspendiert man nämlich im Wasser eine gewisse Menge des ω-methylsulfonsauren Salzes und setzt allmählich unter Umschütteln Coffein hinzu, so tritt alsbald Lösung ein.

Die festen Produkte lassen sich wie folgt erhalten: 36 g des Natriumsalzes (bzw. 38 g des Kalium- oder 35 g der Lithiumsalzes) der ω-Methylsulfonsäure des Salicylsäure-p-aminophenylesters ($^1/_{10}$ Mol) werden in 150 bis 180 ccm Wasser in der Wärme gelöst, mit 21 g Coffein ($^1/_{10}$ Mol) versetzt, die klare, gelb gefärbte Lösung filtriert und dann in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad unter Umrühren mit einem Glasstab abgedampft. Es empfiehlt sich, jede Berührung mit Eisen zu vermeiden und für saure Reaktion während des Eindampfens zu sorgen.

Das Theophyllinderivat kann nach 2 Methoden dargestellt werden:

1. durch Umsetzung von Theophyllin mit dem Natriumsalz der ω-Methylsulfonsäure des Salicylsäure-p-aminophenylesters oder

Digitized by Google

2. durch Umsetzung von Theophyllinnatrium mit der ω-Methylsulfonsäure des Salicylsäure-p-aminophenylesters.

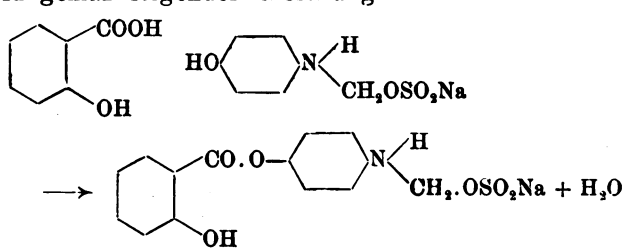
Die Theophyllinverbindung des *Lithiumsalzes* der ω-Methylsulfonsäure des Salicylsäure-p-aminophenylesters ist in Wasser sowie in heißem Alkohol leicht löslich.

Über ω-Sulfonsäuren des Salicylsäure-p-amino-phenylesters und ihre Derivate;[1]

von *J. Abelin.*

[II. Mitteilung.]

In der vorhergehenden Mitteilung wurden einige ω-Alkylsulfonsäuren des Salicylsäure-p-aminophenylesters nebst einigen ihrer pharmakologisch interessanten Derivate beschrieben. Es wurde nun weiter versucht, die ω-Methylsulfonsäure des Salicylsäure-p-aminophenylesters nicht durch Kondensation des Formaldehydnatriumbisulfits mit dem p-Amidosalol, sondern nach dem Salolprinzip von Nencki aus Salicylsäure und der ω-Methylsulfonsäure des p-Amidophenols bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid gemäß folgender Gleichung:



[1]) Vgl. die vorhergehende Mitteilung.

Digitized by Google

darzustellen. Die Versuche führten nicht zum gewünschten Ziel, da die ω-Methylsulfonsäure des p-Amidophenols durch das Phosphoroxychlorid bei höherer Temperatur zersetzt wird.

Es wurden außerdem die höher molekularen Aldehydbisulfite sowohl der aliphatischen, als auch der aromatischen Reihe auf ihr Verhalten Aminen gegenüber untersucht. Es konnte dabei festgestellt werden, daß die Beständigkeit der ω-Alkyl- bzw. Arylsulfonsäuren der aromatischen Amine mit steigendem Molekulargewicht der Aldehydkomponente abnimmt. Beim p-Amidosalol liegen die Verhältnisse wie folgt: die ω-*Methyl*sulfonsäure des p-Amidosalols (bzw. deren Natriumsalz) ist vollkommen beständig. Viel unbeständiger sind die Salze der entsprechenden ω-*Äthyl*- und *Propyl*sulfonsäuren. Die Alkalisalze der ω-*Amyl*sulfonsäure sind schon in solchem Maße unbeständig, daß sie nicht rein erhalten werden konnten. Auch scheint *Substitution* im Aldehydrest die Beständigkeit der ω-Sulfonsäuren zu vermindern; Acetaldehydbisulfit reagiert mit dem p-Amidosalol, dagegen gibt *Chloraldehyd*bisulfit und p-Amidosalol keine wohldefinierte Verbindung.

Von den *aromatischen* Aldehydbisulfiten reagiert am besten Benzaldehydbisulfit. Substitution im Phenylrest setzt die Beständigkeit der ω-Sulfonsäure herab: Salicylaldehydbisulfit gibt keine dem Benzaldehyd analoge Kondensation mit dem p-Amidosalol.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den ω-Sulfonsäuren des p-Amidophenols und des p-Phenetidins. Die hier gemachten Beobachtungen über die Beständigkeit der verschiedenen ω-Sulfonsäuren der Amine stehen im besten Einklang mit den Versuchen von Kerp[1]) über die Aldehydbisulfite.

Nach Kerp erleiden die Aldehydbisulfite in wäßriger

[1]) Kerp, Arbeiten aus dem Kais. Gesundheitsamt Berlin, 21, 180.

Digitized by Google

Lösung eine hydrolytische Spaltung, deren Grad — abgesehen von der Konzentration und der Temperatur — von der Natur des betreffenden Aldehydes abhängt. So hydrolysiert beim Auflösen in Wasser eine $^1/_{30}$n-Formaldehydnatriumbisulfitlösung zu 0,155 Proz., eine $^1/_{30}$n-Acetaldehydnatriumbisulfitlösung zu 0,71 Proz., eine $^1/_{30}$n-Benzaldehydnatriumbisulfitlösung zu 4,90 Proz. Das Verhältnis der hydrolytischen Spaltungen dieser Aldehyde ist wie 1:4,6:31,6.

Kerp hat auch die Dissoziationskonstanten dieser Aldehydbisulfitlösungen bestimmt. Er fand folgende Werte: bei einer $^1/_{30}$n-Formaldehydnatriumbisulfitlösung ist $K = 0{,}11 . 10^{-6}$, bei einer $^1/_{30}$n-Acetaldehydnatriumbisulfitlösung ist $K = 2{,}06 . 10^{-6}$, bei einer $^1/_{30}$n-Benzaldehydnatriumbisulfitlösung ist $K = 1{,}10 . 10^{-4}$. Das Verhältnis ist wie 1:20:875.

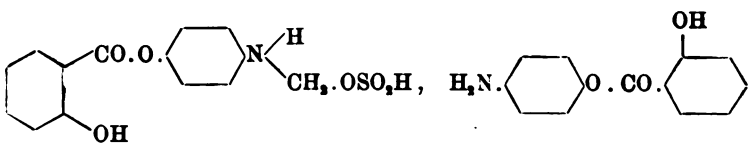
Das Acetaldehydnatriumbisulfit und das Benzaldehydnatriumbisulfit sind also in ihren Lösungen viel stärker hydrolytisch gespalten als das Formaldehydnatriumbisulfit. Das gleiche Bild zeigen auch die entsprechenden ω-Sulfonsäuren des Salicylsäure-p-aminophenylesters und des p-Phenetidins. Die Alkalisalze der ω-*Methyl*sulfonsäure des p-Amidosalols sind in Wasser klar löslich und reagieren neutral; die wäßrigen Lösungen der ω-*Äthyl*sulfonsäuresalze des p-Amidosalols bleiben nur kurze Zeit klar und geben bald eine Trübung, die mit dem Auftreten eines intensiven Geruches nach Acetaldehyd verbunden ist. Die Alkalisalze der ω-*Benzyl*sulfonsäure des p-Amidosalols werden vom Wasser noch schneller zersetzt, und es gelingt unter keinen Umständen, die Kondensation des Benzaldehydnatriumbisulfits mit dem p-Aminophenylester der Salicylsäure in wäßriger Lösung durchzuführen. Am besten geht die Reaktion in einer wäßrig-alkoholischen Lösung von ganz bestimmter Konzentration vor sich. Die Alkalisalze der ω-*Methyl*sulfonsäure des p-Phenetidins hydrolysieren sehr wenig, die der ω-*Benzyl*sulfonsäure dagegen sehr stark.

Digitized by Google

Die *ω-Alkyl-* (Methyl-, Äthyl-, Propyl-) und die *ω-Benzyl-*sulfonsäure des Salicylsäure-p-aminophenylesters und des p-Phenetidins unterscheiden sich in ihrem Verhalten Eisenchlorid gegenüber: die *ω-Alkyl*sulfonsäuren geben violette oder rotviolelte Färbungen, die *ω-Benzyl*sulfonsäuren geben meistens braun gefärbte Niederschläge; eine schwache Violettfärbung tritt erst nach längerer Zeit ein.

Ebenso wie der p-Aminophenylester der *Salicylsäure* lassen sich auch die p-Aminophenylester der *Kresotinsäuren* mit Formaldehydnatriumbisulfit zu den entsprechenden ω-Methylsulfonsäuren kondensieren. Die entstehenden Salze sind beständig, wasserlöslich und gut krystallisierend.

Aus der ω-Methylsulfonsäure des Salicylsäure-p-aminophenylesters und dem 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon gelingt es, unter bestimmten Umständen salzartige Verbindungen zu erhalten.[1]) Anders verläuft diese Reaktion mit dem 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon (Antipyrin). Es entsteht dabei ebenfalls eine salzartige Verbindung, aber *merkwürdigerweise nicht mit dem Antipyrin, sondern mit dem p-Amidosalol*:



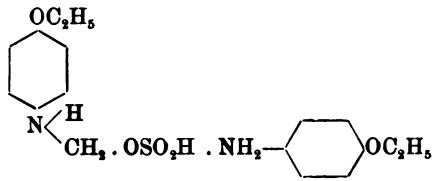
p-Amidosalolverbindung der ω-Methylsulfonsäure des Salicylsäure-p-aminophenylesters.

Analog verläuft die Reaktion bei der ω-Methylsulfonsäure des p-Phenetidins. Der Unterschied besteht nur darin, daß die ω-Methylsulfonsäure des p-Phenetidins sowohl bei Gegenwart von 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon, als auch bei Gegenwart von

[1]) Vgl. die vorhergehende Mitteilung.

Digitized by Google

1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon das p-Phenetidinsalz der ω-Methylsulfonsäure des p-Phenetidins



bildet.

Die Reaktion ist im experimentellen Teile näher beschrieben.

Natriumsalz der ω-Methylsulfonsäure des p-Amidophenols,

$HO.C_6H_4.NH—CH_2.OSO_2Na + H_2O$.

27 g p-Amidophenol puriss. Merck, 52 g Formaldehydbisulfit und 50 g Wasser wurden auf dem Wasserbade etwa 5 Minuten erwärmt. Die dunkel gefärbte Lösung wurde heiß filtriert und nach kurzer Zeit (etwa $^1/_2$ Stunde) von den ausgeschiedenen Krystallen abfiltriert. Dieselben wurden schnell auf Ton und Filtrierpapier getrocknet und aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert. Man erhält auf diese Weise vollkommen farblose Nadeln, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwerer löslich sind. Die Reinheit des Produktes hängt namentlich von den Mengenverhältnissen zwischen p-Amidophenol, Formaldehydnatriumbisulfit und Wasser, vor allem aber von der Dauer des Erhitzens des Gemisches und der Schnelligkeit der weiteren Verarbeitung ab.

Als gutes Kriterium für die Reinheit des erhaltenen Produktes dient seine vollkommene Farblosigkeit; es ist dann an der Luft ziemlich beständig, während auch nur ganz schwach verunreinigte Proben rasch eine Dunkelfärbung annehmen und sich weiter zersetzen.[1])

[1]) Nach den Angaben der Patentschrift 69707 [Ber. d. d. chem. Ges. 26, 650 (1893)] erhält man Bisulfitverbindungen der Methylenamidophenole, indem man die Amidophenole in Gegenwart von Natronlauge mit Formaldehyd kondensiert und auf die erhaltenen

Digitized by Google

Während sich bekanntlich das p-Amidophenol und seine substituierten Derivate in alkalischer Lösung an der Luft rasch schwärzen, bleibt eine mit konz. Natronlauge alkalisch gemachte Lösung des Natriumsalzes der ω-Methylsulfonsäure des p-Amidophenols auch bei öfterem Umschütteln vollkommen hell. Erst nach mehrstündigem Stehen tritt ganz allmählich eine Dunkelfärbung der Flüssigkeit ein.

Dagegen wird die Substanz in saurer Lösung leicht oxydiert. Eisenchlorid (10 Proz.) erzeugt eine vorübergehende Grün-, Blau- und schließlich eine intensive Violettfärbung. Kaliumbichromat und Schwefelsäure rufen eine bordeauxrote Färbung hervor.

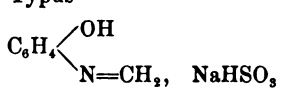
Das Salz wird bei etwa 90° braun gefärbt, bei weiterem Erhitzen tritt Verkohlung ein. Krystallisiert mit 1 Mol. Wasser. Zur Analyse kam ein bei 110° getrocknetes Produkt.

0,4081 g gaben 0,1208 Na_2SO_4.
0,4170 g „ 0,1375 Na_2SO_4.
0,2050 g „ 12,0 ccm Stickgas bei 19° und 722 mm Druck.
0,1997 g „ 0,2072 $BaSO_4$.

	Ber. für C_7H_8NSNa	Gef.
N	6,22	6,50
S	14,23	14,25
Na	10,02	10,15 9,60

Aus der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes fällen Mineralsäuren die freie ω-Methylsulfonsäure des p-Amidophenols in Form von prachtvollen glänzenden Blättchen aus, die in Wasser sowie in Alkohol gut löslich sind.

Schiffschen Basen die Bisulfite einwirken läßt. Man soll dabei Verbindungen vom Typus



erhalten.

Nach den Angaben des D. R.-P. 70541 [Ber. d. d. chem. Ges. 26, 968 (1893)] sollen dieselben Methylbisulfitverbindungen auch bei der Einwirkung von oxymethylsulfonsauren Salzen auf die Amidophenole entstehen.

Digitized by Google

Bei den Versuchen zur Darstellung der ω-Methylsulfonsäure des Salicylsäure-p-aminophenylesters nach dem Salolprinzip von Nencki wurden molekulare Mengen Salicylsäure und Natriumsalz der ω-Methylsulfonsäure des p-Amidophenols unter Zusatz von Phosphoroxychlorid auf 125—130° im Ölbade erhitzt. Es trat eine lebhafte Salzsäureentwicklung auf, gleichzeitig machte sich auch ein intensiver Geruch nach *schwefliger Säure* bemerkbar, was auf eine Zersetzung hindeutete. Das Reaktionsprodukt enthielt beträchtliche Mengen unveränderter Salicylsäure.

Die *ω-Amyl-* und die *Trichloräthyl*sulfonsäure des Salicylsäure-p-aminophenylesters konnten wegen der Unbeständigkeit der entsprechenden Natriumbisulfite in reinem Zustande nicht erhalten werden. Die Bindung zwischen dem Valeraldehyd und dem Bisulfit ist sehr locker, die Verbindung besitzt auch in trockner Form einen deutlichen Aldehydgeruch, ihre wäßrige Lösung ist trüb und zeigt an der Oberfläche Tröpfchen von Valeraldehyd. Die Kondensation des Valeraldehydbisulfites mit dem p-Amidosalol verläuft daher nicht glatt. Wenn auch die von Schiff[1]) gemachte Annahme, daß die Aldehydbisulfite von organischen Basen zerlegt werden, keine allgemeine Gültigkeit hat, so scheint sie doch beim Valeraldehydbisulfit eine Bestätigung zu finden. Die wahrscheinlichste Annahme ist die, daß neben der Bildung der ω-Sulfonsäure auch Schiffsche Basen aus dem abgespaltenen Aldehyd und dem Amin entstehen. In der Tat ergaben die Natriumbestimmungen immer zu kleine Werte.

Aus Valeraldehydbisulfit und dem Salicylsäure-p-aminophenylester wurde ein Produkt erhalten, das aus der 10fachen Menge 45—50prozentigem Alkohol in schneeweißen, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisierte. Zersetzungsp. 126—127°. Das Produkt sersetzt sich

[1]) Schiff, diese Annalen **140**, 125.

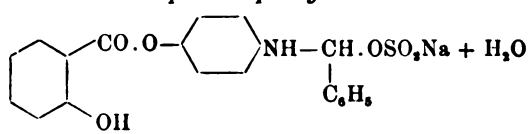
Digitized by Google

an der Luft, wobei ein deutlicher Valeraldehydgeruch auftritt.

Bei den Versuchen, das *Chloraldehydnatriumbisulfit* mit dem p-Amidosalol zu vereinigen, wurde ein *halogenfreies* Produkt erhalten, das sich bei 155° zersetzte.

Von den *aromatischen* Aldehydbisulfiten reagiert am glattesten das Benzaldehydbisulfit. Die entstehenden *ω-Benzyl*sulfonsäuren sind in trockner Form beständig, werden aber durch Wasser sehr leicht zerlegt.

Natriumsalz der ω-Benzylsulfonsäure des Salicylsäure-p-aminophenylesters.



5 g Salicylsäure-p-aminophenylester (Schmelzp. 152 bis 153°) werden in etwa 40 ccm Alkohol bei Wasserbadtemperatur suspendiert und mit einer Lösung (bzw. Suspension) von 8,5 g Benzaldehydbisulfit in 30—35 ccm Wasser versetzt. Das Gemisch wird kurze Zeit (etwa 2 Minuten) auf einem kochenden Wasserbade erwärmt, wobei eine klare gelbe Lösung entsteht. Dieselbe wird heiß filtriert und stehen gelassen. Das ausgeschiedene Salz wird mehrmals aus der 8—10fachen Menge Alkohol umkrystallisiert, bis das Produkt nicht mehr nach Benzaldehyd riecht. Es kommt dabei oft vor, daß sich beim Umlösen zuerst ein flockiger Niederschlag abscheidet und erst dann die eigentliche Krystallisation eintritt. In diesem Falle verfährt man so, daß man die heiß filtrierte Lösung einige Zeit stehen läßt, die ausgeschiedenen Flocken schnell abfiltriert und dann das Filtrat sich selbst überläßt. Farblose Nadeln, die sich bei 117—119° unter Gasbildung zersetzen. Wasser ruft Hydrolyse hervor, Säuren erzeugen eine gelbliche ölige Fällung, die erst nach einiger Zeit krystallinisch wird. Durch Versetzen mit konz. Natronlauge entsteht eine voluminöse

Digitized by Google

Fällung, gleichzeitig tritt ein deutlicher Benzaldehydgeruch auf. Die wäßrige Lösung des Salzes reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Wärme, gibt aber zum Unterschiede von den anderen untersuchten ω-Methylsulfonsäuren des Salicylsäure-p-aminophenylesters keine *Rotviolettfärbung mit Eisenchlorid.* Man erhält vielmehr mit Eisenchlorid einen bräunlichen Niederschlag, der nach 3—5 Minuten in Lösung geht. Die Flüssigkeit färbt sich braun und nach einiger Zeit violett. Bei der Darstellung des Natriumsalzes der ω-Benzylsulfonsäure des Salicylsäure-p-aminophenylesters muß die Anwendung von Natriumacetat vermieden werden, da dieses infolge seiner alkalischen Reaktion das Benzaldehydbisulfit sehr leicht zerlegt.

0,5210 g gaben 0,081 Na_2SO_4.
0,410 g „ 11,4 ccm Stickgas bei 16° und 720 mm Druck.
0,1865 g „ 0,3725 CO_2 und 0,0651 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{16}O_6NSNa + H_2O$	Gef.
C	54,67	54,47
H	3,64	3,88
N	3,19	3,11
Na	5,24	5,04

Natriumsalz der ω-Benzylsulfonsäure des p-Phenetidins,

$$C_2H_5O.C_6H_4.NH—\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}.OSO_2Na + H_2O.$$

7 g p-Phenetidin werden in 21 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 15 g Benzaldehydnatriumbisulfit in 35 ccm Wasser versetzt. Die Mischung wird auf einem kochenden Wasserbade 1—2 Minuten erwärmt, sofort filtriert und stehen gelassen. Für die Analyse wurde das Produkt viermal aus der sechsfachen Menge Alkohol umkrystallisiert. Das auf diese Weise gereinigte Salz zersetzt sich unter Gasentwicklung bei 132—133°.

Der Eintritt des ω-Benzylsulfonsäurerestes in das Molekül des Phenetidins bedingt eine ganze Reihe neuer chemischer Reaktionen, die das Natriumsalz der ω-Ben-

Digitized by Google

zylsulfonsäure des p-Phenetidins von anderen p-Phenetidin- oder p-Amidophenolderivaten unterscheiden lassen. In wäßriger Lösung hydrolysiert das Natriumsalz und gibt eine milchig trübe Opalescenz.

Eisenchlorid erzeugt zuerst keine Trübung. Erst beim Umschütteln des Gemisches treten verschiedene Färbungen auf und die Lösung nimmt zuletzt eine deutliche Violettfärbung an. Chlorkalklösung erzeugt keine Färbung; werden aber nachträglich 2 ccm 1prozentiger Carbollösung zugesetzt, so entsteht bald eine blaue bis grüne Färbung, die bei Zusatz von Ammoniak viel intensiver wird. 4—6 Tropfen verdünnter Schwefelsäure und 1—2 Tropfen 10prozentiger Kaliumbichromatlösung erzeugen eine blaugrüne Färbung, die bei weiterem Zutropfen von Kaliumbichromat zuerst rot, und dann prachtvoll violett wird. Bromwasser ruft keine Färbung hervor. Die alkalische Lösung des Natriumsalzes färbt sich an der Luft *nicht.* (Unterschied von dem gewöhnlichen Verhalten der p-Amidophenol- und Phenetidinderivate.)

0,2525 g gaben 10,0 ccm Stickgas bei 19° und 716 mm Druck.
0,5098 g „ 0,1025 Na_2SO_4.
0,1850 g „ 0,3503 CO_2 und 0,0805 g H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{16}O_4NSNa + H_2O$	Gef.
C	51,87	51,65
H	4,61	4,83
N	4,26	4,04
Na	6,63	6,52

Eine Wasserbestimmung konnte wegen der leichten Zersetzbarkeit des Salzes nicht ausgeführt werden.

Salzsaures Salz des p-Aminophenylesters der o-Kresotinsäure.

Aus dem p-Aminophenylester der o-Kresotinsäure durch 3stündiges Kochen mit 5prozentiger alkoholischer Salzsäure. Krystallisiert aus Wasser unter Zusatz von Salzsäure. Farblose Nadeln, hydrolysiert leicht, schwer löslich in Alkohol. Wird bei 170° braun gefärbt, bei 223—224° tritt vollkommene Zersetzung ein.

Digitized by Google

0,1937 g gaben 9,4 ccm Stickgas (über H_2O) bei 20° und 721 mm Druck.

0,207 g, suspendiert in 150 ccm H_2O, verbrauchten bei der Titration unter Anwendung von Lackmus als Indikator 7,5 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

	Ber. für $C_{14}H_{11}O_3NH_2.HCl$	Gef.
N	5,00	5,23
HCl	13,06	13,33

Salzsaures Salz des p-Aminophenylesters der m-Kresotinsäure.

Die p-Aminophenylester der o- oder m-Kresotinsäure können entweder durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindungen[1]) oder durch Behandeln der Acetyl-p-aminophenylester der o- oder m-Kresotinsäure mit 5 prozentiger alkoholischer Salzsäure erhalten werden. Die freien Basen zersetzen sich leicht, dagegen sind ihre salzsauren Salze ziemlich beständig. Der p-Aminophenylester der p-Kresotinsäure ist sehr unbeständig und konnte daher nicht in reinem Zustande gewonnen werden. Die Reinigung durch Überführung in das salzsaure Salz ergab ebenfalls kein befriedigendes Resultat.

Farblose Nadeln, färbt sich gegen 180° rot und wird bei 222° vollkommen zersetzt.

0,2035 g gaben 9,6 ccm Stickgas bei 18° und 720 mm Druck.

0,2072 g, in 150 ccm Wasser suspendiert, verbrauchten bei der Titration unter Anweudung von Lackmus 73,8 ccm $^n/_{100}$ n-NaOH.

	Ber. für $C_{14}H_{11}O_3NH_2.HCl$	Gef.
N	5,00	5,24
HCl	13,06	12,98

Natriumsalz der ω-Methylsulfonsäure des p-Aminophenylesters der o- oder m-Kresotinsäure,

$(HO).C_6H_3(CH_3).CO.O—C_6H_4NH—CH_2.O.SO_2Na + H_2O$.

40 g p-Aminophenylester der o- oder m-Kresotinsäure, 50 g Formaldehydnatriumbisulfit, 100 ccm Wasser, 150 ccm Alkohol und etwa 10 g Natriumacetat werden bis zur Auflösung erhitzt, filtriert und stehen gelassen. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol wird

[1]) D. R.-P. 70714.

Digitized by Google

die Substanz analysenrein erhalten. Das Natriumsalz ist in Wasser, besonders bei schwachem Erwärmen, leicht, in Alkohol und Aceton schwer löslich.

Natriumsalz der ω-Methylsulfonsäure des p-Aminophenylesters der ortho-Kresotinsäure.

Die wäßrige Lösung reagiert neutral und gibt beim Versetzen mit einigen Tropfen Eisenchlorid zuerst eine vorübergehende Violett- und dann eine deutliche Grünfärbung. Beim Stehen an der Luft verschwindet die Färbung allmählich, man erhält einen grauen und dann einen fast farblosen Niederschlag. Bromwasser ruft eine Violettfärbung hervor. Das Salz krystallisiert mit 1 Mol. Wasser. Beim Erhitzen im Capillarrohr wird es bei 205—210° schwach gefärbt und bei 221—222° unter Gasentwicklung vollkommen zersetzt.

0,5232 g verloren bei 4—8stündigem Erhitzen auf 100—105° 0,0240 g Wasser.
0,5060 g gaben 0,0940 Na_2SO_4.
0,2555 g „ 9,2 ccm Stickgas bei 18° und 721 mm Druck.
0,1980 g „ 0,3480 CO_2 und 0,0765 H_2O.

Ber. für $C_{15}H_{14}O_6NSNa + H_2O$		Gef.
C	47,75	47,88
H	4,24	4,29
N	3,71	4,00
Na	6,11	6,03
H_2O	4,77	4,60

Natriumsalz der ω-Methylsulfonsäure des p-Aminophenylesters der m-Kresotinsäure.

Die wäßrige Lösung gibt mit einigen Tropfen Eisenchlorid zuerst eine Violettfärbung und dann eine Trübung. Bromwasser erzeugt eine Violettfärbung. Wird bei 120° schwach gelb gefärbt, bei 226—227° tritt unter Orangefärbung und Gasentwicklung vollkommene Zersetzung ein.

0,5215 g verloren bei 110° 0,0255 g Wasser.
0,5135 g gaben 0,0935 Na_2SO_4.
0,2080 g „ 7,8 ccm Stickgas bei 20° und 725 mm Druck.

Digitized by Google

Ber. für $C_{15}H_{14}O_6NSNa + H_2O$		Gef.
N	3,71	4,06
Na	6,11	5,91
H_2O	4,77	4,88

ω-Methylsulfonsäure des p-Aminophenylesters der o-Kresotinsäure,

$(HO)C_6H_3(CH_3)—CO.O.C_6H_4NH—CH_2OSO_2H + H_2O$.

Aus dem Natriumsalz durch Versetzen mit Säuren. Farblose, glänzende Nadeln, in Wasser schwer, in Alkohol etwas leichter löslich. Eisenchlorid erzeugt eine rotviolette Färbung. Färbt sich bei 104° rot, die Farbe verschwindet aber bei weiterem Erhitzen. Vollkommene Zersetzung und Gasentwicklung tritt bei 134—136° ein. Krystallisiert mit 1 Mol. Wasser.

0,1987 g gaben 7,3 ccm Stickgas bei 18° und 724 mm Druck.
0,1873 g „ 0,3503 CO_2 und 0,0846 H_2O.
0,1910 g „ 0,3567 CO_2 „ 0,0846 H_2O.

Eine Wasserbestimmung konnte wegen der leichten Zersetzbarkeit der Säure nicht ausgeführt werden.

Ber. für $C_{15}H_{15}O_6NS + H_2O$		Gef.	
C	50,70	51,01	50,87
H	4,79	5,02	4,92
N	3,95	4,10	

ω-Methylsulfonsäure des p-Aminophenylesters der m-Kresotinsäure,

$(HO)C_6H_3(CH_3)—CO.O.C_6H_4NH—CH_2OSO_2H + H_2O$.

Nadeln. Zersetzungsp. 133—134°.

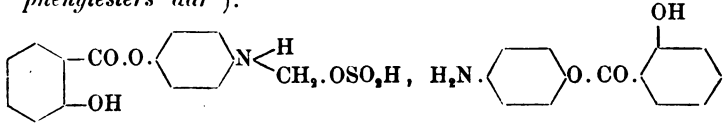
Aus dem 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon bzw. aus dem Hexamethylentetramin und der ω-Methylsulfonsäure des Salicylsäure-p-amidophenylesters erhält man die entsprechenden salzartigen Verbindungen, dagegen gelingt es nicht, das 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon (Antipyrin) mit der ω-Methylsulfonsäure des Salicylsäure-p-aminophenylesters zu vereinigen.

Werden molekulare Mengen von Antipyrin und der ω-Methylsulfonsäure des p-Amidosalols in Wasser zu-

Digitized by Google

sammengebracht und schwach erwärmt, so entweicht schweflige Säure, das Gemisch färbt sich gelb und es entsteht eine halbfeste, gelb gefärbte Masse, die beim weiteren Erwärmen unter fortwährender Abgabe von SO_2 farblos und fest wird. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Alkohol und Wasser erhält man ein farbloses, krystallinisches Pulver, das in Wasser unlöslich ist. Wird es an der Luft liegen gelassen, so färbt es sich nach 24—48 Stunden gelblich. Das Rohprodukt läßt sich aus Alkohol und Wasser umkrystallisieren. Man erhält farblose Nadeln, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol und Wasser die Antipyrinreaktion nicht mehr geben und einen konstanten Zersetzungsp. von 149° zeigen.

Dasselbe Produkt erhält man auch, wenn man molekulare Mengen von Antipyrin und ω-Methylsulfonsäure des p-Amidosalols in Alkohol unter Zusatz von Wasser erwärmt. Auch in diesem Falle entweicht schweflige Säure und die Lösung nimmt eine Gelbfärbung an. Gelingt es durch längeres Erwärmen auf dem Drahtnetz und abwechselnden Zusatz von Alkohol und Wasser eine vollkommen klare Lösung zu erzielen, so scheidet dieselbe beim Erkalten farblose Nadeln aus, die sich nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol und Wasser bei 149° zersetzen. Nach eingehender Untersuchung dieses Körpers, seiner Aufspaltung und Verfolgung seiner Reaktionen ist es gelungen, seine Konstitution aufzuklären und dieselbe durch seine Synthese zu bekräftigen. *Der Körper ist kein Antipyrinderivat, sondern er stellt eine salzartige Verbindung zwischen der freien Base des p-Amidosalols und der ω-Methylsulfonsäure des Salicylsäure-p-amidophenylesters dar*[1]):



[1]) Gemeinsam mit Dr. M. Perelstein konnte nachgewiesen werden, daß analog auch die Reaktion zwischen p-Phenetidin und

Digitized by Google

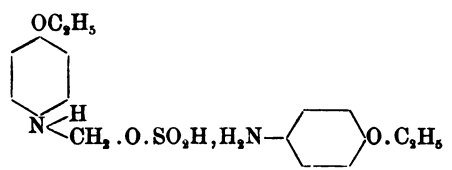
Die Verbindung gibt die Formaldehydreaktion, reduziert ammoniakalische Silberlösung und wird beim Versetzen mit Natriumcarbonat oder Natriumacetat, oder bloß beim Erwärmen mit Wasser unter Abscheidung des p-Amidosalols vom Schmelzp. 151—152° zerlegt. Sie löst sich klar in Natronlauge auf und wird beim Erwärmen der alkalischen Lösung verseift. Die beiden dabei entstehenden Komponenten, die Salicylsäure und der p-Amidophenylrest, lassen sich leicht nachweisen. Die Salicylsäure durch ihren Schmelzp. von 159°, Violettfärbung mit Eisenchlorid und Krystallform, der p-Amidophenylrest durch die bekannte Indophenolreaktion. Die mehrmals aus Alkohol plus Wasser umkrystallisierte Verbindung wurde analysiert.

I. 0,1965 g gaben 9,4 ccm Stickgas bei 15° u. 718 mm Druck.
II. 0,1990 g „ 9,4 ccm „ „ 19° „ 720 „ „

0,2630 g gaben 0,1095 $BaSO_4$.
0,1825 g „ 0,3935 CO_2 und 0,0860 H_2O.

	Ber. für $C_{27}H_{24}O_9N_2S$	Gef.
C	58,70	58,80
H	4,35	4,42
N	5,07	5,28 5,35
S	5,80	5,71

der ω-Methylsulfonsäure des p-Phenetidins verläuft. Aus der ω-Methylsulfonsäure des p-Phenetidins (D. R.-P. 209695) entsteht beim Erwärmen in alkoholischer oder wäßrig-alkoholischer Lösung unter Schwefeldioxydentwicklung ein Körper, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser einen Zersetzungsp. von 140° hat.



0,2010 g gaben 14,3 ccm Stickgas bei 16° und 700 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{24}O_5N_2S$	Gef.
N	7,61	7,73

Digitized by Google

p-Amidosalolverbindung der ω-Methylsulfonsäure des Salicylsäure-p-amidophenylesters aus ihren Komponenten,

$$(HO).C_6H_4.CO.O—C_6H_4NH—CH_2OSO_2H$$
$$.H_2N—C_6H_4—O.CO—C_6H_4(OH).$$

6,46 g ω-Methylsulfonsäure des Salicylsäure-p-aminophenylesters und 4,6 g p-Amidosalol wurden in 250 ccm Alkohol suspendiert, zum Sieden erhitzt und so lange abwechselnd mit kleinen Portionen Wasser und Alkohol versetzt, bis eine klare, gelbe Lösung entstanden ist. Dieselbe ergab nach dem Filtrieren und Abkühlen prachtvolle, farblose Nadeln, die einen Zersetzungsp. von 148 bis 149° zeigten. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Wasser war der Zersetzungsp. 149°. Der Mischzersetzungsp. dieser Substanz mit der bei der Einwirkung von Antipyrin auf die ω-Methylsulfonsäure des p-Amidosalols erhaltenen Verbindung war ebenfalls 149°. Die Verbindung gibt alle oben erwähnten Reaktionen.

0,2060 g gaben 9,8 ccm Stickgas bei 15° und 711 mm Druck.
0,1730 g „ 0,3710 CO_2 und 0,0695 H_2O.

	Ber. für $C_{27}H_{24}O_9N_2S$	Gef.
C	58,70	58,80
H	4,35	4,28
N	5,07	5,22

Über die Mellithsäure und ihre stickstoffhaltigen Derivate;

von *Otto Mumm.*

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

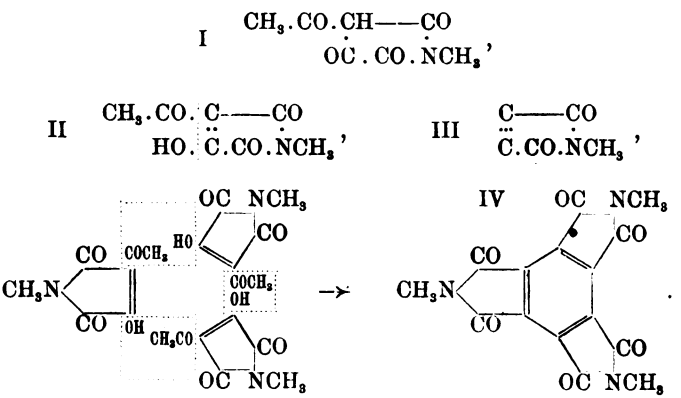
(Eingelaufen am 21. Oktober 1915.)

An anderer Stelle[1]) habe ich in Gemeinschaft mit Clemens Bergell kurz über eine neue Synthese des Trimethylparamids (IV) berichtet. Es entsteht, wenn

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 3149 (1912).

Digitized by Google

man die konz. wäßrige Lösung des Acetyloxymaleinsäuremethylimids (II), dessen tautomere Form auch als N-Methyl-β-acetyltriketopyrrolidin (I) bezeichnet werden kann, längere Zeit kocht. Dabei wird auf je ein Molekül des Ausgangsmaterials 1 Mol. Essigsäure abgespalten. Das Reaktionsprodukt ist aber nicht, wie man erwarten könnte, das Methylimid der Acetylendicarbonsäure (III), sondern ein Trimeres desselben, das Trimethylparamid oder Trimethylmellimid, dessen Entstehung die angegebene Gleichung anschaulich macht.



Molekulargewichtsbestimmung und Analysen stützen die Formel.

Das Trimethylparamid ähnelt dem zuerst von Wöhler[1]) im Jahre 1841 hergestellten Paramid, und auch dem Triphenylparamid[2]), in jeder Beziehung so sehr, daß nicht daran gezweifelt werden kann, daß diese drei Stoffe in der Hauptsache analoge Konstitution besitzen. Durch die von mir aufgefundene direkte Synthese des ersten derselben finden also die für die beiden anderen bisher angenommenen Strukturformeln gleichzeitig eine willkommene Bestätigung.

---

[1]) Diese Annalen **37**, 268 (1841).

[2]) Hötte, Journ. prakt. Chem. [2] **32**, 238 (1885).

Digitized by Google

Trimethylparamid und Mellithsäure.

Die Synthese war aber noch aus einem anderen Grunde von Interesse. Gelang es nämlich, das Trimethylparamid zur Mellithsäure abzubauen, so lag gleichzeitig die erste Kernsynthese dieser schon oft untersuchten Verbindung vor. Aus Mangel an Material haben wir seinerzeit den *Abbau* nicht durchführen können und „ebensowenig war es uns möglich, die Beziehungen der beiden Stoffe zu einander durch den *Aufbau* des Trimethylparamids aus Mellithsäure experimentell sicherzustellen, weil letztere im Handel zurzeit nicht erhältlich ist."

Diese Versuche habe ich jetzt wieder aufgenommen, nachdem die Mellithsäure durch die neueren Untersuchungen von Hans Meyer und Karl Steiner[1]) leicht zugänglich geworden ist. Die Arbeit wurde mir wesentlich erleichtert dadurch, daß die eben genannten Forscher[2]) inzwischen bereits Trimethylparamid aus Mellithsäure und Methylamin[3]) synthetisiert und das so erhaltene Produkt auch wieder in die Komponenten zerlegt hatten. Es fehlte nur noch der Beweis dafür, daß das von Meyer und Steiner hergestellte Trimethylparamid mit unserem durch Kernsynthese erhaltenen identisch ist. Nach der bloßen Beschreibung läßt sich bei Stoffen, welche, wie die in Frage stehenden, weder Schmelzpunkt noch charakteristische Reaktionen besitzen und kaum krystalli-

[1]) Monatsh. f. Chemie **35**, 475 (1914).

[2]) a. a. O. und Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 3676 (1912).

[3]) Aus diesen beiden Komponenten wollten auch wir seinerzeit das Trimethylparamid darstellen, mußten aber darauf verzichten, weil uns keine Mellithsäure zur Verfügung stand. Das geht aus dem obigen im Wortlaut noch einmal wiederholten Satz unserer damaligen Abhandlung klar hervor. Wir hatten nicht erwartet, wie Meyer und Steiner glauben, daß die direkte Synthese des Trimethylparamids aus Paramid gelingen würde. Es lag doch viel näher, den gleichen Weg, der von der Mellithsäure zum Paramid führt, auch einzuschlagen, um zum Trimethylparamid zu gelangen.

Digitized by Google

sieren, die Identität nicht mit Sicherheit feststellen. Es müssen unbedingt beide in Substanz gleichzeitig vorliegen.

Ich habe deshalb Trimethylparamid noch einmal sowohl aus Mellithsäure und Methylamin, als auch nach der früher von uns angewandten Methode aus Acetyloxymaleinsäuremethylimid hergestellt.

Bei der Darstellung von Trimethylparamid nach der ersten Methode hielt ich mich im allgemeinen an die Vorschrift von Meyer und Steiner, nur wurde das Methylammoniumsalz der Mellithsäure statt unter gewöhnlichem Druck im Vakuum erhitzt, während gleichzeitig langsam Luft hindurchgesaugt wurde, um das Entweichen des abgespaltenen Wassers und Methylamins zu erleichtern. Die Temperatur betrug 195—200°. Dauer des Erhitzens: 2 Stunden. Das Reaktionsprodukt wird nach Meyer und Steiner von Spuren noch unveränderten Salzes durch Auskochen mit Chlorbenzol oder Nitrobenzol getrennt und ist dann bereits reines Trimethylparamid Statt dessen suchte ich das Reaktionsprodukt von unverändertem Salz und etwaigen Nebenprodukten durch Behandeln mit Wasser zu befreien, also ebenso, wie es bei der Darstellung des Paramids zu geschehen pflegt. Zu dem Zweck wurde das ursprüngliche Reaktionsprodukt mit Wasser von Zimmertemperatur gut durchgeschüttelt und von dem ungelöst bleibenden Trimethylparamid durch Absaugen mittelst gehärteten Filters getrennt. Die Behandlung mit Wasser wurde noch einige Male wiederholt, die gesamten Filtrate im Vakuumexsiccator zur Trockne eingedunstet und der Rückstand, der ein amorphes weißes Pulver bildet, ebenfalls im Exsiccator getrocknet.

Der Versuch ist auch quantitativ verfolgt worden, 4,8 g Substanz verloren beim Erhitzen im Vakuum auf 195—200° 2,6 g. Beim Behandeln mit Wasser blieben von den 2,2 g des Rückstandes 1,2 g Trimethylparamid ungelöst. Der beim Eindunsten der wäßrigen Lösungen

Digitized by Google

verbleibende Rückstand wog ebenfalls 1,2 g. Es war also nur etwa die Hälfte in Trimethylparamid übergegangen.

Das aus der wäßrigen Lösung beim Eindunsten erhaltene Produkt erwies sich nicht als unverändertes mellithsaures Methylammonium, sondern als Salz der Dimethyleuchronsäure. Die Säure selbst scheidet sich als körniger, weißer Niederschlag ab, wenn die konzentrierte wäßrige Lösung des Verdunstungsrückstandes mit Chlorwasserstoff angesäuert wird. Von dieser Verbindung, deren Auftreten Meyer und Steiner nicht beobachtet haben, soll später die Rede sein.

Die andere Methode zur Darstellung von Trimethylparamid ist ebenfalls gegen früher etwas abgeändert worden. Das als Ausgangsmaterial dienende Acetyloxy-maleinsäuremethylimid erhält man am besten folgendermaßen: 5 g *α*-Methylisoxazolmethylsulfat, in der gleichen Menge Wasser gelöst, werden bei 0° mit 20 g einer kaltgesättigten Kaliumoxalatlösung vermischt. Die Mischung bleibt über Nacht im Eisschrank stehen und wird am anderen Tage 2 Stunden lang im Wasserbade auf 50° erwärmt. Beim Abkühlen scheidet sich das gelbe Kaliumsalz der gesuchten Verbindung ab. Sie selbst krystallisiert in weißen Nadeln vom Schmelzp. 120° aus, wenn das Kaliumsalz nach dem Absaugen unter Erwärmen in möglichst wenig Wasser gelöst und mit Chlorwasserstoff gefällt wird. Durch Umkrystallisieren aus Benzol läßt sie sich reinigen. Für die Umwandlung in Trimethylparamid genügt das Rohprodukt, das mit möglichst wenig Wasser zum Sieden erhitzt wird. Nach kurzem Kochen scheidet sich aus der braunroten Lösung eine reichliche Menge Trimethylparamid in Form kleiner weißer Nadeln ab.

Das Wesentlichste über die Eigenschaften des Trimethylparamids soll, obgleich es in unserer früheren Arbeit schon mitgeteilt ist, hier noch einmal wiederholt werden. Der Stoff hat keinen Schmelzpunkt, ist gegen chemische Angriffe sehr beständig, verbrennt schwer und

Digitized by Google

ist in fast allen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Aus viel Benzoesäureester, der sich am besten bewährt, Chlorbenzol, Nitrobenzol oder Acetophenon läßt er sich jedoch krystallisieren und wird dann in dünnen weißen Nädelchen erhalten.

Die beiden nach verschiedenen Methoden hergestellten Portionen Trimethylparamid, die als Rohprodukte einander durchaus unähnlich sind, wurden dazu benutzt, um ihre Identität festzustellen. Zu diesem Zwecke wurden beide unter gleichen Bedingungen aus allen oben aufgezählten Lösungsmitteln umkrystallisiert und die Krystallformen unter dem Mikroskop verglichen. Dabei ließen sich, ebenso wie in den Löslichkeitsverhältnissen, irgendwelche Unterschiede nicht erkennen.

Einen weiteren Beweis für die Identität beider Stoffe lieferte ihr Verhalten gegen Natronlauge. Läßt man gewogene Mengen mit etwas mehr als 3 Mol. stark verdünnter Natronlauge über Nacht bei Zimmertemperatur stehen, so geht alles in Lösung. Wird dann mit Chlorwasserstoff unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert, so ergibt sich ein Gesamtverbrauch von Natronlauge, der 3 Mol. entspricht. An dem Resultat ändert sich nichts, wenn man sofort nach dem Versetzen mit Natronlauge zurücktitriert. Es werden also die drei seitlichen Ringe des Trimethylparamids durch diese Behandlung unter Addition von Wasser aufgespalten, indem sich das Trimethylamid der Mellithsäure bildet, das unter weiterer Aufnahme von Wasser vielleicht zum Teil auch in Methylammoniumsalze übergeht. — Nach beendigter Titration wurde die Lösung stark alkalisch gemacht, das abgespaltene Methylamin überdestilliert und zur quantitativen Bestimmung in titrierter Chlorwasserstoffsäure aufgefangen. Selbst wenn die Destillation etwa 4 Stunden dauert, werden nur zwei Drittel des Methylamins in Freiheit gesetzt. Das dritte Molekül ist also viel fester gebunden. Demgemäß läßt sich die Umwandlung des Trimethylparamids in Mellith-

Digitized by Google

säure auch nur durch eine viel energischere Behandlung mit Alkalilauge erzwingen. Beide Sorten Trimethylparamid verhielten sich gegen Natronlauge gleich.

a) *Trimethylparamid (nach* Mumm *und* Bergell).

1. 0,1233 g verbrauchten 10,3 ccm $^n/_{10}$-NaOH (ber. für 3 NaOH: 10,2 ccm). Abgespaltenes NH_2CH_3 entspricht 7,4 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4 (ber. für 2 NH_2CH_3: 6,8 ccm).

2. 0,0586 g verbrauchten 4,9 ccm $^n/_{10}$-NaOH (ber. für 3 NaOH: 4,8 ccm).

b) *Trimethylparamid (nach* Meyer *und* Steiner).

1. 0,2430 g verbrauchten 21,6 ccm $^n/_{10}$-NaOH (ber. für 3 NaOH: 20,1 ccm). Abgespaltenes NH_2CH_3 entspricht 14,2 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4 (ber. für 2 NH_2CH_3: 13,4 ccm).

2. 0,0743 g verbrauchten 6,3 ccm $^n/_{10}$-NaOH (ber. für 3 NaOH: 6,1 ccm).

3. 0,1334 g, in eiskaltem Wasser suspendiert, mit NaOH versetzt und sofort (nach etwa 1 Min.) mit H_2SO_4 zurücktitriert. Verbrauch 12,0 ccm $^n/_{10}$ NaOH (ber. für 3 NaOH: 12,2 ccm).

Diese Versuche lassen mit Sicherheit erkennen, daß das Trimethyl-paramid, welches durch Kernsynthese aus dem Acetyloxymaleinsäuremethylimid erhalten wird, tatsächlich mit dem aus mellithsaurem Methylamin dargestellten identisch ist. Da sich, wie erwähnt worden ist, auch der Abbau des Trimethylparamids zur Mellithsäure hat verwirklichen lassen, hat unsere damalige Vermutung, daß die Synthese des Trimethylparamids gleichzeitig eine Synthese der Mellithsäure in sich schlösse, ihre Bestätigung gefunden.

Daß die Mellithsäure, die zuerst im Jahre 1799 von Klaproth aus Honigstein erhalten worden war, als Hexacarbonsäure des Benzols aufzufassen ist, hat bekanntlich im Jahre 1870 v. Baeyer[1]) durch ihre Überführung in Benzol und in Hexahydromellithsäure bewiesen. Die erste Synthese der Säure stammt aus dem Jahre 1884 von Friedel und Crafts[2]), welche sie durch Oxydation von Hexamethylbenzol darstellten, das seinerseits durch

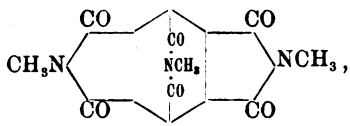
[1]) Diese Annalen Suppl. 7, 1 (1870).

[2]) Ann. chim. phys. [6] 1, 470 (1884).

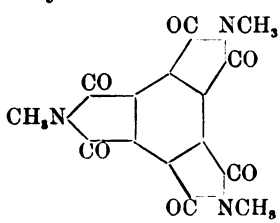
Digitized by Google

Polymerisation von Crotonylen entsteht. Vor einigen Jahren hat Mannich[1]) noch eine zweite Synthese aufgefunden, die von Cyclohexanon ausgeht. Durch Kondensation dreier Moleküle erhielt er daraus das Dodekahydrotriphenylen, das sich durch Oxydation mittels Salpetersäure in Mellithsäure überführen ließ.

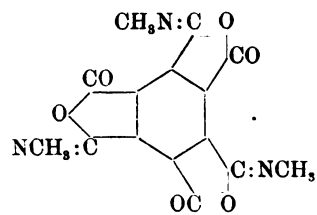
v. Baeyer hat auch für das Paramid zuerst diejenige Strukturformel aufgestellt, die durch unsere Synthese der Trimethylverbindung jetzt in der Hauptsache als bewiesen gelten kann. Wenigstens können Formeln, wie die folgende:



der Meyer und Steiner[2]) gegenüber der v. Baeyerschen den Vorzug zu geben scheinen, ernstlich nicht mehr in Betracht kommen. Zweifel können unseres Erachtens nur noch darüber bestehen, ob im Trimethylparamid statt des symmetrischen nicht vielleicht das unsymmetrische Methylimid der Mellithsäure vorliegt:



symmetrisch



unsymmetrisch

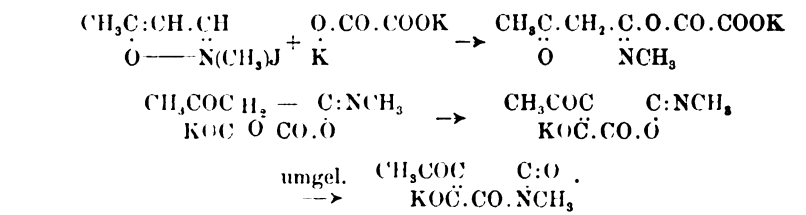
Mit dieser Möglichkeit muß um so eher gerechnet werden, als es nicht ganz ausgeschlossen erscheint, daß das als Ausgangsmaterial dienende Acetyloxymaleinsäuremethylimid selbst schon unsymmetrisch gebaut ist. Zum mindesten muß bei der Darstellung dieses Stoffes eine solche unsymmetrische Verbindung als Zwischenprodukt auf-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 153 (1907).

[2]) Monatsh. f. Chem. **35**, 502 u. 507 (1914).

Digitized by Google

treten. Die Formulierung des Reaktionsverlaufs läßt dies erkennen:



Die Frage, ob das Molekül symmetrisch oder unsymmetrisch gebaut ist, läßt sich vorläufig noch nicht entscheiden. Sie ist aber nur von untergeordneter Bedeutung, weil beide Formen in ihrem Verhalten nahe verwandt sein und sich wahrscheinlich sogar leicht wechselseitig ineinander umlagern müßten.

Dimethyleuchronsäure.

Die bei der Darstellung des Trimethylparamids aus mellithsaurem Methylammonium als Nebenprodukt erhaltene Dimethyleuchronsäure ist löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol, Ligroin und Äther. Sie krystallisiert aus Alkohol und aus Wasser in schönen, weißen, rhombischen Tafeln, die beim Erhitzen auf 180° im Vakuum 2 Mol. Wasser verlieren.

0,1679 g gaben 11,8 ccm Stickgas[1]) bei 22° u. 756,7 mm Druck.
0,1070 g verloren beim Erhitzen 0,0098 H_2O.

Ber. für $C_{14}H_8N_2O_8$; $2H_2O$		Gef.
N	7,61	7,93
H_2O	9,78	9,16

0,0972 g (bei 180° getrocknet) gaben 0,1812 CO_2 und 0,0232 H_2O.

Ber. für $C_{14}H_8N_2O_8$		Gef.
C	50,64	50,84
H	2,41	2,67

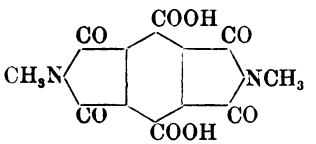
Die Dimethyleuchronsäure gibt, wie die Euchronsäure selbst, die sogenannte Euchronreaktion: Wenn ein Stückchen Zink in ihre wäßrige Lösung getaucht wird, über-

[1]) Das Stickgas ist bei allen Analysen dieser Abhandlung über 23proz. Kalilauge gemessen worden.

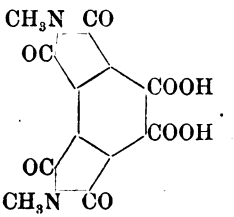
Digitized by Google

zieht es sich mit einem violetten Niederschlag (bei der Euchronsäure ist der Niederschlag blau), der in Natronlauge mit rotvioletter Farbe löslich ist. Die Lösung entfärbt sich an der Luft schnell.

Den Analysen nach kommen für die Dimethyleuchronsäure folgende beiden Formeln, die auch unsymmetrisch gebaut sein können, in Betracht:



und



Wenn die zweite Formel richtig war, mußte sich das Methylammoniumsalz der Säure, ebenso wie das entsprechende Salz der Mellithsäure, durch längeres Erhitzen auf 200° in Trimethylparamid überführen lassen. Dahingehende Versuche fielen vollkommen negativ aus, woraus geschlossen werden muß, daß die Dimethyleuchronsäure ihre beiden Carboxylgruppen in Parastellung enthält.

Es ist bereits erwähnt worden, daß die Dimethyleuchronsäure in frisch krystallisiertem Zustande 2 Mol. Wasser mehr enthält als der obigen Formel entspricht. Obgleich dieses Wasser beim Erwärmen ziemlich leicht abgespalten wird, kann es sich doch nicht um gewöhnliches Krystallwasser handeln, weil die Säure auch aus Alkohol wasserhaltig krystallisiert. Diese Tatsache könnte zu der Vermutung verleiten, daß die krystallisierte Dimethyleuchronsäure in Wirklichkeit als Dimethylamid der Mellithsäure, $C_6(COOH)_4(CONHCH_3)_2$, aufzufassen ist. Durch das Verhalten der Säure gegen Natronlauge wird diese Vermutung widerlegt. Wenn die letzte Formel richtig gewesen wäre, hätten bei der Titration 4 Mol. Natriumhydroxyd verbraucht werden müssen. Statt dessen erwies sich die Säure, in Übereinstimmung mit der ersten Formel, als zweibasisch. Die Umwandlung

Digitized by Google

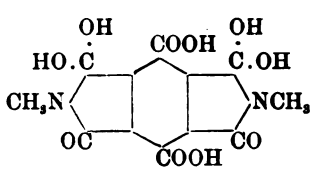
in das Dimethylamid der Mellithsäure (oder in Methylammoniumsalze) tritt jedoch ein, wenn die Lösung mit überschüssiger Natronlauge längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen bleibt; ähnlich wie bei den entsprechenden Versuchen mit Trimethylparamid. Der nach dem Zurücktitrieren mit Chlorwasserstoff verbleibende Gesamtverbrauch an Natronlauge entspricht dann 4 Mol. Bei einem Versuch, das Methylamin durch Kochen mit Natronlauge abzuspalten und durch Destillation quantitativ zu bestimmen, zeigte sich dasselbe, was auch beim Trimethylparamid beobachtet worden war, daß das letzte Molekül Methylamin äußerst fest gebunden ist.

0,1183 g Dimethyleuchronsäure verbrauchten bei direkter Titration 6,7 ccm $^n/_{10}$-NaOH (Phenolphthalein) (ber. für 2 NaOH: 6,4 ccm).

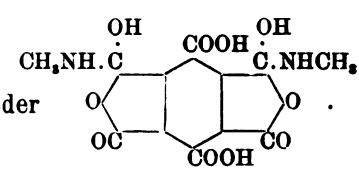
0,1183 g bei längerer Einwirkung von NaOH verbrauchten 12,9 ccm $^n/_{10}$-NaOH (ber. für 4 NaOH: 12,8 ccm).

Abgespaltenes NH_2CH_3 entspricht 3,7 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4 (ber. für 1 NH_2CH_3: 3,2 ccm).

Die beiden Wassermoleküle müssen also auf andere Weise chemisch, wenn auch locker, gebunden sein, vielleicht so wie es die folgenden Formelbilder zeigen:



oder



Daß die unsymmetrischen Amide zweibasischer Säuren allgemein Wasser und Alkohol leicht addieren, ist bekannt. Während die mit Alkohol entstehenden, als Isoäther bezeichneten Stoffe wahrscheinlich in ihrem Bau der zweiten der obigen Formeln entsprechen[1]), führt die Anlagerung von Wasser aber immer gleich unter Spaltung des Ringes zur Amidsäure.[2]) Das abweichende Verhalten der Dimethyleuchronsäure kann durch sterische Hinderung bedingt sein.

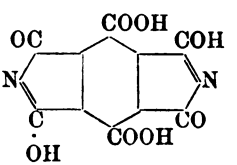
[1]) van der Meulen, Rec. trav. chim. **15**, 325 (1896).

[2]) Hoogewerff und van Dorp, Rec. trav. chim. **13**, 99 (1894).

Digitized by Google

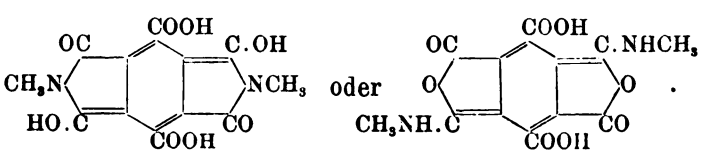
Nachdem nunmehr die Konstitutionsformel der Dimethyleuchronsäure in der Hauptsache feststeht, soll wenigstens der Versuch gemacht werden, für die merkwürdige Reaktion mit metallischem Zink, die zuerst Wöhler bei der Euchronsäure beobachtet hat, und die unter dem Namen Euchronreaktion bekannt ist, eine Erklärung zu finden. Eine direkte Untersuchung des blauen bzw. violetten Reaktionsproduktes hat sich wegen seiner großen Unbeständigkeit bisher nicht durchführen lassen. Man kann aber nicht daran zweifeln, daß in ihm ein Reduktionsprodukt der Euchronsäure bzw. der Dimethyleuchronsäure vorliegt.

Für die Frage nach der Konstitution dieses Reduktionsproduktes, des Euchrons, ist die von mir aufgefundene Tatsache von Bedeutung, daß die Reaktion nicht gestört wird, wenn man die beiden Imid-Wasserstoffatome der Euchronsäure durch Methylgruppen ersetzt. Demnach kann die im folgenden formulierte tautomere Form der Euchronsäure:



für das Auftreten der Reaktion nicht verantwortlich gemacht werden, weil ein entsprechendes Tautomeres für die Dimethyleuchronsäure nicht existiert.

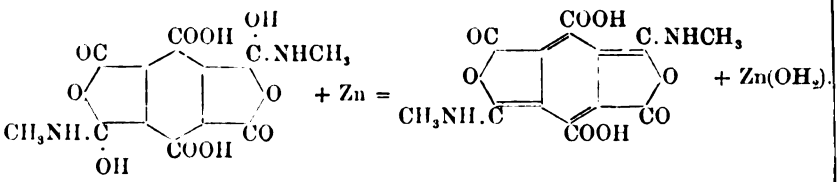
Am nächstliegenden ist es, anzunehmen, daß das Euchron seine intensive Farbe einer chinoiden Anordnung im Molekül verdankt, die infolge der Reduktion auftritt, daß ihm also eine der folgenden beiden Formeln zukommt:



Diese Formeln kann man sich, statt wie hier durch

Digitized by Google

Addition von Wasserstoff, auch durch Fortnahme zweier Hydroxyle aus der wasserhaltigen Verbindung entstanden denken, z. B.:



Nach dieser zweiten Auffassung ist die merkwürdige Tatsache, auf die bereits Schwarz[1]) hingewiesen hat, daß von den zahlreichen bisher untersuchten Reduktionsmitteln ausschließlich metallisches Zink, Ferrohydroxyd und der negative Pol einer Zersetzungszelle die Euchronreaktion geben, vielleicht besser zu verstehen.

Paramid und Euchronsäure.

Im voraufgehenden ist gezeigt worden, daß beim Erhitzen von mellithsaurem Methylammonium zwei Stoffe nebeneinander entstehen, das Trimethylparamid und die Dimethyleuchronsäure, deren Strukturformeln feststehen.

Mellithsaures Ammonium geht, wie man seit den Untersuchungen von Wöhler[2]) und von Schwarz[3]) weiß, in die beiden analogen Verbindungen, Paramid und Euchronsäure über, die den von mir untersuchten methylierten Produkten in ihrem ganzen Verhalten so außergewöhnlich ähnlich sind, daß von vornherein kaum daran gezweifelt werden kann, daß sie auch die gleichen Strukturformeln besitzen wie diese. In der Tat entsprechen auch die von v. Baeyer[4]) aufgestellten und bis vor kurzem in der Literatur ausschließlich gebrauchten Formeln durchaus den von mir für die methylierten Verbindungen bewiesenen.

---

[1]) Diese Annalen **66**, 54 (1848).
[2]) Diese Annalen **37**, 268 (1841).
[3]) Diese Annalen **66**, 46 (1848).
[4]) Diese Annalen Suppl. **7**, 12 (1870).

Digitized by Google

Um so mehr mußte es überraschen, daß H. Meyer und K. Steiner[1]) bei der Wiederholung der früheren Versuche zu ganz anderen Resultaten kamen, an deren Richtigkeit nicht gezweifelt werden konnte. Danach mußte die von Wöhler und von Schwarz für die wasserfreie Euchronsäure ermittelte empirische Formel $C_{12}H_4O_8N_2$ durch die neue Formel $C_{24}H_9O_{15}N_5$ ersetzt werden, die sich besonders durch einen um über 2 Proz. höheren Stickstoffgehalt von der früheren unterscheidet.

Und doch hatte besonders Schwarz zahlreiche Analysen ausgeführt, die, wie folgende kleine Tabelle zeigt, die Wöhlersche Formel aufs beste stützten.

	Wöhler	Meyer u. Steiner[2])	Schwarz		
	Ber. für $C_{12}H_4O_8N_2$	Ber. für $C_{24}H_9O_{15}N_5$	Gef.		
C	47,37	47,45	47,31	47,55	47,39
H	1,32	1,48	1,42	1,50	1,56
N	9,21	11,53	9,23	9,10	—

Er schreibt selbst darüber[3]): „Ich nehme fast Anstand zu bekennen, daß ich von der krystallisierten Euchronsäure, ohne die zahlreichen Analysen von ihren Salzen zu rechnen, nicht weniger als 15 Verbrennungsanalysen und Stickstoffbestimmungen gemacht und dadurch eine Menge kostbaren Materials vernichtet habe, ohne am Ende dadurch mehr zu erreichen, als die Bestätigung der von Wöhler gegebenen Formel, über deren Richtigkeit allerdings nun kein Zweifel mehr obwalten kann."

Hier besteht also ein Widerspruch, welcher der Aufklärung bedarf. Deshalb habe ich das Studium der Euchronsäure und des Paramids von neuem in Angriff genommen, um so mehr, als ich die bisherige Auffassung dieser Stoffe bei den methylierten Verbindungen in jeder Weise bestätigt gefunden hatte.

[1]) Monatsh. f. Chem. **35**, 491 (1914).

[2]) Meyer u. Steiner stellen (S. 494) versehentlich die von ihnen für eine noch wasserhaltige Säure gefundenen Werte den nach Wöhler für die wasserfreie Verbindung berechneten Werten gegenüber.

[3]) a. a. O. S. 50.

Digitized by Google

Zur Darstellung des Paramids und der Euchronsäure wurde fein gepulvertes krystallisiertes mellithsaures Ammonium in einem kleinen Rundkölbchen im Ölbad erhitzt. Die einzelnen Versuche wurden unter möglichst abweichenden Bedingungen angestellt. Teils wurde unter gewöhnlichem Druck, teils im Vakuum gearbeitet und stets unter langsamem Durchleiten von Luft, um Ammoniak und Wasser fortzuführen. Die Temperatur wurde bei einigen Versuchen auf etwa 160°, bei anderen auf 190—195° gehalten, und zwar so lange, bis das Gewicht annähernd konstant geworden war und die Gewichtsabnahme etwa 46—50% betrug. Die Dauer des Erhitzens war sehr verschieden. Bei Anwendung höherer Temperaturen genügten meist schon wenige Stunden, während bei niedrigeren Temperaturen bis zu 10 Stunden und mehr nötig waren. Wesentliche Unterschiede im Verhalten des Reaktionsproduktes, das ein hellgelbes Pulver bildet, wurden bei den verschiedenen Versuchen nicht beobachtet. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser tüchtig durchgeschüttelt und die Lösung, welche die Euchronsäure enthält, durch Absaugen mittelst gehärteten Filters vom Paramid getrennt. Die gleiche Behandlung wurde mehrmals wiederholt. Bei einigen Versuchen wurde Wasser von 0°, bei anderen bis 40° warmes zum Ausschütteln benutzt. Das Paramid wurde zunächst im Vakuumexsiccator getrocknet und dann, um es ganz zu entwässern, noch im Röhrenölbad auf 180° erhitzt. Es ist dann analysenrein.

Zur Abscheidung der Euchronsäure ließ ich in einigen Fällen den wäßrigen Auszug beim Absaugen in mit Eis gekühlte Chlorwasserstoffsäure tropfen. Bisweilen wurde auch gleich *nach* dem Absaugen durch Ansäuern gefällt. Meist wurde der wäßrige Auszug aber zuvor im Vakuumexsiccator ganz zur Trockne eingedunstet, in möglichst wenig Wasser unter Erwärmen wieder gelöst, erst dann mit Chlorwasserstoff angesäuert und gleich mit Eis gekühlt.

Digitized by Google

Die Euchronsäure hatte nur bei einigen der vielen Versuche diejenige Zusammensetzung, welche Meyer und Steiner angegeben haben, in den meisten Fällen wurde ein Stoff erhalten, welcher weder mit der von diesen Forschern untersuchten, noch mit der Wöhlerschen Säure identisch ist. Näheres soll darüber nach der Besprechung des Paramids, das bei allen Versuchen in gleicher Weise erhalten worden ist, mitgeteilt werden.

Um die Reinheit des Paramids zu kontrollieren, wurde es analysiert.

0,1092 g gaben 0,2031 CO_2 und 0,0178 H_2O.
0,1710 g „ 0,3156 CO_2 „ 0,0328 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_9N_3O_6$	Gef.	
C	50,53	50,72	50,34
H	1,05	1,82	2,15 [1])

Ebenso wie das Trimethylparamid verbraucht es bei der Titration mit Phenolphthalein als Indikator 3 Mol. Natronlauge, wenn man es zunächst mit einem kleinen Überschuß der Base längere Zeit stehen läßt und dann zurücktitriert. Auch insofern zeigt es ein analoges Verhalten, als 2 Mol. Ammoniak bei der Destillation mit Natronlauge leicht abgespalten werden, während das dritte Molekül ziemlich fest gebunden ist.

0,1835 g verbr. 14,8 ccm $^n/_{10}$-NaOH (ber. f. 3 NaOH : 14,4 ccm);
Abgespaltenes NH_3 entspr. 9,7 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4
(ber. f. 2 NH_3 : 9,5 ccm).

Ganz anders, und abweichend von der Trimethylverbindung, verhält sich das Paramid, wenn man es mit einem geringen Überschuß stark verdünnter Natronlauge von 0° versetzt und möglichst sofort wieder ansäuert. Von Ungelöstem wird inzwischen schnell abgesaugt. Es entsteht dann ein weißer amorpher, bisweilen auch mikrokrystallinischer Niederschlag. Wöhler hatte denselben fälschlich für regeneriertes Paramid gehalten. Schwarz hat dann ein auf sonst gleiche Weise, nur mit Ammoniak

[1]) Die Wasserstoffwerte sind früher auch immer reichlich hoch gefunden worden.

Digitized by Google

statt mit Natronlauge, gewonnenes Produkt analysiert und festgestellt, daß es 1 Mol. Wasser mehr enthält als Paramid. Er nannte es Paramidsäure. Bei der Wiederholung der Versuche habe ich eine Verbindung dieser Zusammensetzung nur ein einziges Mal erhalten, ohne daß es mir möglich ist, genau die Bedingungen anzugeben, unter denen sie entsteht.

0,0796 g (bei 180° getrocknet) gaben 0,1397 CO_2 und 0,0133 H_2O.

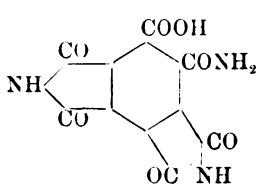
	Ber. für $C_{12}H_5N_3O_7$	Gef.
C	47,52	47,87
H	1,65	1,87

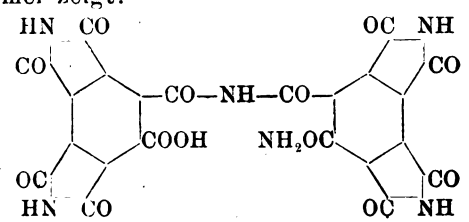
Statt dessen lieferten alle übrigen Versuche, einerlei ob Ammoniak oder Natronlauge verwendet wurde, ein Produkt, welches sich vom Paramid nur durch ein Mehr von $^1/_2$ Mol. Wasser unterscheidet. Zur Analyse wurde die Substanz bei 180° im Vakuum bis zur Konstanz erhitzt. Dabei entweichen wechselnde Mengen Wasser.

I. 0,1412 g gaben 0,2540 CO_2 und 0,0213 H_2O.
II. 0,1351 g „ 0,2432 CO_2 „ 0,0204 H_2O.
III. 0,1112 g „ 0,1986 CO_2 „ 0,0138 H_2O.
IV. 0,1094 g „ 0,1962 CO_2 „ 0,0176 H_2O.
V. 0,1530 g „ 0,2772 CO_2 „ 0,0233 H_2O.

	Ber. für			Gef.				
	Paramid	dass. + H_2O	dass. + $\frac{1}{2}$ H_2O					
	$C_{12}H_3N_3O_6$	$C_{12}H_5N_3O_7$	$C_{24}H_8N_6O_{13}$	I	II	III	IV	V
C	50,53	47,52	48,98	49,06	49,09	48,71	48,91	49,40
H	1,05	1,65	1,36	1,69	1,69	1,39	1,76	1,70

Während der Paramidsäure von Schwarz die erste der folgenden Formeln zukommt, müssen in der von mir erhaltenen Verbindung, die man im Gegensatz zur monomolekularen als dimolekulare Paramidsäure bezeichnen kann, zwei Kerne miteinander verkettet sein, etwa so wie es die zweite Formel zeigt:

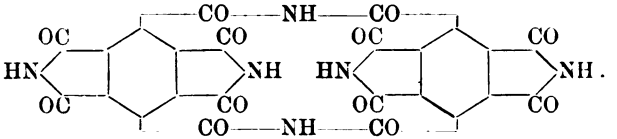




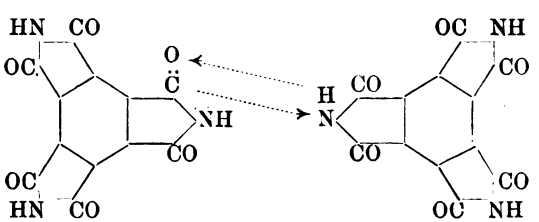
Digitized by Google

Natürlich können in beiden Fällen auch die entsprechenden Paraverbindungen vorliegen, weil dem ganzen Bau des Moleküls nach intramolekulare Umlagerungen sehr leicht eintreten werden.

Die Bildung von dimolekularer Paramidsäure läßt sich am einfachsten erklären, wenn man dem Paramid die folgende Formel beilegt, die Meyer und Steiner[1]) dafür mit in Betracht gezogen haben:



Trotzdem muß meines Erachtens diese Formel verworfen werden wegen der großen Ähnlichkeit des Paramids mit dem Trimethylparamid, für welches eine andere Konstitution durch die Synthese bewiesen ist. Wenn im Paramid ein Polymeres vorliegt, worauf die Entstehung einer dimolekularen Paramidsäure allerdings hindeutet, dann muß vielmehr jedes der zum Polymeren vereinigten Einzelmoleküle eine Strukturformel besitzen, wie sie für die Trimetylverbindung feststeht. Der Zusammenschluß zweier Moleküle kann z. B. so, wie es folgendes Formelbild andeutet, das auch die Entstehung von dimolekularer Paramidsäure erklären würde, erfolgt sein:



Diese Auffassung findet darin eine Stütze, daß für die Euchronsäure, wie wir sehen werden, eine ähnliche Verknüpfung mehrerer Moleküle angenommen werden

[1]) a. a. O. S. 502.

Digitized by Google

muß, und ferner darin, daß bei der Dimethyleuchronsäure und beim Trimethylparamid, welche Stoffe keine labilen Wasserstoffatome mehr enthalten, auch keine solchen Anomalien beobachtet worden sind.

Die Roheuchronsäure, deren Darstellung ich bereits beschrieben habe, läßt sich zur Reinigung aus stark verdünnter (etwa 0,1 n-)Chlorwasserstoffsäure umkrystallisieren. Sie bildet dann weiße rhombische Tafeln, die durchaus den Krystallen der Dimethyleuchronsäure gleichen. Beim Krystallisieren ist darauf zu achten, daß die Lösung nach dem Filtrieren schnell wieder abgekühlt wird, weil die Euchronsäure durch längere Einwirkung von heißer Chlorwasserstoffsäure verändert wird. Gerade deshalb verdiente ein indifferentes organisches Lösungsmittel zum Umkrystallisieren den Vorzug. Bisher war keins bekannt. Als ich mich von neuem auf die Suche begab, fand ich schließlich im Methylalkohol, der sich auch bei der Dimethyleuchronsäure bewährt hatte, ein geeignetes Krystallisationsmittel. Da die Lösung leicht übersättigt bleibt, empfiehlt es sich, einen Teil derselben unter Kühlung im Reagensglase durch Kratzen zur Krystallisation zu bringen und dann mit der Hanptmenge zu vermischen. So umkrystallisiert, bildet die Säure kleine weiße Prismen.

Als die bei den einzelnen Versuchen erhaltenen Portionen der Säure analysiert wurden, ergab sich das überraschende Resultat, daß je nach den Herstellungsbedingungen zwei verschiedene wohlcharakterisierte Stoffe entstanden waren, obgleich ihr Aussehen und sonstiges Verhalten kaum irgendwelche Unterschiede erkennen ließen. Der eine derselben erwies sich als die Euchronsäure von Meyer und Steiner, während der andere ebensowenig wie mit dieser Verbindung mit der Euchronsäure von Wöhler identisch war.

Wenn auch durch die Auffindung einer dritten Euchronsäure die Verwirrung zuerst nur noch größer zu werden schien, so hat doch gerade die Untersuchung

Digitized by Google

dieses Stoffes wesentlich zur Klärung der ganzen Sachlage beigetragen.

Die empirischen Formeln, welche sich für die drei bei 180° im Vakuum getrockneten Euchronsäuren aus den Analysenzahlen ergeben, sind mit ihrer prozentischen Zusammensetzung in der folgenden Tabelle enthalten:

	Wöhler	Meyer u. Steiner	Mumm
	$C_{12}H_4N_2O_8$	$C_{24}H_9N_5O_{15}$	$C_{48}H_{17}N_9O_{31}$
C	47,37	47,45	47,41
H	1,32	1,48	1,40
N	9,21	11,53	10,37
	Euchronsäure a	Euchronsäure b	Euchronsäure c

Da die drei Säuren sich wesentlich nur in ihrem Stickstoffgehalt, in ihren sonstigen Eigenschaften dagegen kaum merklich unterscheiden, will ich sie kurz als Euchronsäure a, b und c bezeichnen. Die empirische Formel der Euchronsäure a entspricht derjenigen der Dimethyleuchronsäure, diejenige der Euchronsäure b entspricht 2 Mol. Euchronsäure $a + NH_3 - H_2O$ und diejenige der Euchronsäure c schließlich ist gleich 2 Mol. Euchronsäure $b + H_2O - NH_3$. Das Molekulargewicht der Euchronsäure c hat bisher ebensowenig wie dasjenige der anderen beiden Euchronsäuren direkt bestimmt werden können. Es gibt aber unter sämtlichen möglichen Verbindungen mit niedrigerem Molekulargewicht keine einzige, deren Stickstoffgehalt auch nur annähernd den gefundenen Werten entsprechen würde.

Zur Herstellung der Euchronsäure c empfiehlt sich am meisten die folgende Methode: das gelbliche Reaktionsprodukt, welches entsteht, wenn mellithsaures Ammonium im Vakuum erhitzt wird, schüttelt man mehrere Male mit Wasser von 30—40° aus. Die Filtrate werden im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure zur Trockne eingedunstet. Den Rückstand löst man in wenig Wasser unter Erwärmen und fällt die Euchronsäure c daraus durch Ansäuern mit etwas konz. Chlorwasserstoffsäure. Zur weiteren Reinigung wird sie entweder aus verdünnter

Digitized by Google

Chlorwasserstoffsäure oder aus Methylalkohol umkrystallisiert. Nachdem sie lufttrocken geworden ist, enthält sie 8 Mol. Wasser, die beim Erhitzen auf 180° abgespalten werden. Von diesen sind, wenn aus Methylalkohol krystallisiert wurde, bisweilen 2 Mol. durch Methylalkohol-Moleküle ersetzt, und zwar anscheinend immer dann, wenn beim Umkrystallisieren der Übersättigungszustand lange erhalten blieb.

Um die Zusammensetzung der Verbindung mit Sicherheit zu ermitteln, sind mindestens 10 verschiedene Proben unabhängig voneinander hergestellt und mehr als 20 Analysen davon gemacht worden, hauptsächlich Stickstoffbestimmungen, weil diese über die Zusammensetzung am besten Aufschluß geben. Ich gebe nur einen Teil der Analysen hier wieder, bemerke aber, daß die übrigen nicht minder gut die angegebene Formel stützen. Bei der Wasserbestimmung habe ich mich im Gegensatz zu Meyer und Steiner darauf beschränkt, den Gesamtverlust zu ermitteln, den die lufttrockene Substanz beim Erhitzen im Vakuum auf 180° erleidet. Die bereits im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure eintretende Gewichtsabnahme war großen Schwankungen unterworfen, so daß irgendwelche Schlüsse daraus nicht gezogen werden konnten.

I. 0,1108 g (aus CH_3OH) verloren bei 180° 0,0118 H_2O.
II. 0,2836 g („ CH_3OH) „ „ 180° 0,0306 H_2O.
0,1354 g gaben 0,2108 CO_2 und 0,0309 H_2O.
III. 0,0916 g (aus CH_3OH) verloren bei 180° 0,0094 H_2O.
0,0574 g („ CH_3OH) gaben 0,0898 CO_2 (H_2O verunglückt).
IV. 0,1205 g („ CH_3OH) verloren bei 180° 0,0124 H_2O.
V. 0,1953 g (Rohprodukt) „ „ 180° 0,0214 H_2O.

	Ber. für $C_{48}H_{17}O_{31}N_9$; $8H_2O$	Gef. I	II	III	IV	V
C	42,38	—	42,46	42,67	—	—
H	2,43	—	2,55	—	—	—
H_2O	10,60	10,65	10,79	10,26	10,29	10,96

VI. 0,1120 g (aus CH_3OH) gaben 0,1766 CO_2 und 0,0273 H_2O.
0,1476 g („ CH_3OH) verloren bei 180° 0,0186 H_2O.

Digitized by Google

VII. 0,1050 g (aus CH_3OH) gaben 0,1649 CO_2 und 0,0266 H_2O.
0,1180 g („ CH_3OH) „ 9,4 ccm Stickgas bei 22° und 767 mm Druck.

VIII. 0,1011 g (aus CH_3OH) gaben 8,0 ccm Stickgas bei 23° und 761 mm Druck.

IX. 0,1337 g (aus CH_3OH) gaben 10,7 ccm Stickgas bei 21° und 761 mm Druck.

	Ber. für $C_{48}H_{17}O_{31}N_9$; $2CH_3OH$; $6H_2O$	Gef. VI	VII	VIII	IX
C	43,26	43,01	42,83	—	—
H	2,67	2,73	2,83	—	—
N	9,08	—	9,11	8,93	9,12
$CH_3OH + H_2O$	12,40	12,60[1])	—	—	—

I. 0,0984 g (bei 180° getrocknet) gaben 9,1 ccm Stickgas bei 21° und 766 mm Druck.

II. 0,1208 g (bei 180° getrocknet) gaben 11,5 ccm Stickgas bei 24° und 765 mm Druck.

IV. 0,1082 g (bei 180° getrocknet) gaben 10,0 ccm Stickgas bei 22° und 754 mm Druck.

V. 0,1080 g (bei 180° getrocknet) gaben 9,85 ccm Stickgas bei 19° und 754 mm Druck.

VI. 0,1284 g (bei 180° getrocknet) gaben 11,6 ccm Stickgas bei 22° und 763 mm Druck.

X. 0,0903 g (bei 180° getrocknet) gaben 0,1574 CO_2 und 0,0118 H_2O.

XI. 0,1091 g (aus HCl krystallisiert, bei 180° getrocknet) gaben 9,8 ccm Stickgas bei 20° und 758 mm Druck.

XII. 0,1171 g (Rohprodukt, bei 180° getrocknet) gaben 11,0 ccm Stickgas bei 22° und 757 mm Druck.

	Ber. für $C_{48}H_{17}O_{31}N_9$	I	II	IV	V	VI	X	XI
C	47,41	—	—	—	—	—	47,54	—
H	1,40	—	—	—	—	—	1,46	—
N	10,37	10,61	10,76	10,41	10,40	10,26	—	10,24

Euchronsäure c läßt sich in der Kälte mit Natronlauge titrieren (Phenolphthalein als Indikator) und verhält sich dann wie eine 8-basische Säure. Läßt man die Lösung mit einem kleinen Überschuß von Natronlauge

[1]) Bei einigen Portionen betrug der Gewichtsverlust der lufttrocknen Substanz beim Erhitzen auf 180° etwa 15,02 Proz., was auf einen Mehrgehalt von 1 Mol. CH_3OH schließen läßt. Die prozentische Zusammensetzung ändert sich dadurch nicht wesentlich.

Digitized by Google

über Nacht stehen, so tritt vollständige Verseifung der Imidgruppen ein. Wird dann mit Chlorwasserstoff zurücktitriert, so ergibt sich, wie die empirische Formel erwarten läßt, ein Gesamtverbrauch von 15 Mol. Natriumhydroxyd; das gleiche Mol.-Gewicht vorausgesetzt, würde Euchronsäure a 16, Euchronsäure b 14 Mol. NaOH verbrauchen müssen. Die für diese beiden Säuren berechneten Werte sind zum Vergleich unten mit angegeben.

I. 0,1086 g (aus CH_3OH krystallisiert, $8\,H_2O$ enthaltend) verbrauchten bei direkter Titration 6,5 ccm $^n/_{10}$-NaOH (ber. für 8 NaOH: 6,4 ccm).

II. 0,1232 (aus CH_3OH krystallisiert, bei 180° getrocknet) verbrauchten bei direkter Titration 7,9 ccm $^n/_{10}$-NaOH (ber. für 8 NaOH: 8,1 ccm).

0,1232 g verbrauchten bei längerer Einwirkung von NaOH 15,0 ccm $^n/_{10}$-NaOH (ber. für 15 NaOH: 15,2 ccm; für 16 NaOH: 16,2 ccm; für 14 NaOH: 14,2 ccm).

III. 0,1732 g (aus CH_3OH krystallisiert, bei 180° getrocknet) verbrauchten bei direkter Titration 11,1 ccm $^n/_{10}$-NaOH (ber. für 8 NaOH: 11,4 ccm).

0,1732 g verbrauchten bei längerer Einwirkung von NaOH 20,7 ccm $^n/_{10}$-NaOH (ber. für 15 NaOH: 21,3 ccm; für 16 NaOH: 22,8 ccm; für 14 NaOH: 19,9 ccm).

(Diese Substanz hatte nach dem Entwässern mehrere Tage im Wägegläschen gestanden und dabei anscheinend schon wieder etwas Wasser aufgenommen.)

IV. 0,1946 g (aus CH_3OH krystallisiert, bei 180° getrocknet) verbrauchten bei direkter Titration 13,1 ccm $^n/_{10}$-NaOH (ber. für 8 NaOH: 12,8 ccm).

0,1946 g verbrauchten bei längerer Einwirkung von NaOH 23,7 ccm $^n/_{10}$-NaOH (ber. für 15 NaOH: 24,0 ccm; für 16 NaOH 25,6 ccm; für 14 NaOH: 22,4 ccm).

Die Bedingungen für die Bildung von Euchronsäure b kann ich nicht mit gleicher Sicherheit angeben. Euchronsäure b und c scheinen stets in wechselndem Verhältnis nebeneinander zu entstehen. Es ließ sich z. B. aus den methylalkoholischen Mutterlaugen vom Umkrystallisieren der Euchronsäure c noch Euchronsäure b isolieren. Zu diesem Zweck wurden die Mutterlaugen durch Abdestillieren im Vakuum vollständig zur Trockne gebracht und

Digitized by Google

der Rückstand aus $^n/_{10}$-Chlorwasserstoff umkrystallisiert. Es scheint hiernach Euchronsäure b leichter in Methylalkohol löslich zu sein als Euchronsäure c. — Weiter hat sich gezeigt, daß Euchronsäure b beim Ausschütteln des Rohparamids mit Wasser gewöhnlich in den ersten Auszügen enthalten ist. Diese wurden sofort, ohne sie vorher einzudunsten, unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff gefällt. Es mag auch vorteilhaft sein, wie Meyer und Steiner empfehlen, das Ammoniumsalz der Säure durch teilweises Eindunsten der wäßrigen Auszüge erst zur Krystallisation zu bringen und durch Absaugen von den Nebenprodukten zu trennen. — Die Frage, ob Euchronsäure b und c schon in dem trocknen Rohparamid enthalten sind, oder ob sie sich erst beim Behandeln desselben mit Wasser oder Chlorwasserstoff bilden, was wohl möglich ist, hat sich bisher nicht beantworten lassen.

Analysen von Euchronsäure b.

I. 0,1000 g (aus HCl krystallisiert, bei 180° getrocknet) gaben 10,5 ccm Stickgas bei 24° und 760 mm Druck.

II. 0,1176 g (aus HCl krystallisiert, bei 180° getrocknet) gaben 0,2043 CO_2 und 0,0186 H_2O.

0,1095 g (aus HCl krystallisiert, bei 180° getrocknet) gaben 10,9 ccm Stickgas bei 21° und 756 mm Druck.

III. 0,1529 g (aus HCl krystallisiert, bei 180° getrocknet) gaben 14,7 ccm Stickgas bei 17° und 773 mm Druck.

IV. 0,1022 g (aus CH_3OH krystallisiert, bei 180° getrocknet) gaben 10,3 ccm Stickgas bei 19,5° und 757 mm Druck.

V. 0,0974 g (aus HCl krystallisiert, bei 180° getrocknet) gaben 10,0 ccm Stickgas bei 24° und 766 mm Druck.

	Ber. für	Gef.				
	$C_{14}H_9O_{15}N_5$	I	II	III	IV	V
C	47,45	—	47,18	—	—	—
H	1,48	—	1,77	—	—	—
N	11,53	11,79	11,27	11,33	11,51	11,62

Die lufttrockne, aus Chlorwasserstoff krystallisierte Säure verliert nach Meyer und Steiner beim Erhitzen auf 200° im Mittel 10 Proz. an Gewicht, was ungefähr 4 Mol. Krystallwasser (dafür sind 10,6 Proz. berechnet) entspricht. Auf jeden Kern entfallen also, ebenso wie

Digitized by Google

bei Euchronsäure c und bei Euchronsäure a, 2 Mol. Krystallwasser. Beim Titrieren mit $Ba(OH)_2$ in der Kälte verhält die Säure sich vierbasisch, wie ebenfalls Meyer und Steiner gezeigt haben.

Wenn Euchronsäure c mit 2 n-Chlorwasserstoffsäure gekocht wird, so geht allmählich ihr Stickstoffgehalt herunter und man erhält schließlich ein Produkt, welches die Zusammensetzung der von Wöhler und von Schwarz untersuchten Säure besitzt. Es ist kaum daran zu zweifeln, daß es tatsächlich dieser Stoff gewesen ist, welchen die beiden genannten Forscher in Händen gehabt haben, um so weniger, als Schwarz ausdrücklich auf den so schwer zu beseitigenden Ammoniakgehalt der Säure hinweist.

Zur Umwandlung der Euchronsäure c in Euchronsäure a verfährt man am besten so, daß man erstere in der gerade erforderlichen Menge 2 n-HCl auflöst und 20 Minuten lang lebhaft kochen läßt, und zwar in einem offenen Kolben, um die Lösung gleichzeitig etwas zu konzentrieren. Beim Erkalten scheidet sich das Reaktionsprodukt in weißen Tafeln aus. Da diese unter dem Mikroskop einheitlich aussehen, kann wohl angenommen werden, daß ein reiner Stoff vorliegt. Wird das Kochen zu lange fortgesetzt, so entstehen Produkte weitergehender Verseifung.

0,1243 g (lufttrocken) verloren beim Erhitzen auf 180° im Vakuum 0,0132 g.

	Ber. für $C_{12}H_4O_8N_2 . 2H_2O$	Gef.
H_2O	10,59	10,62

0,1098 g (bei 180° getrocknet) gaben 9,2 ccm Stickgas bei 23° und 757 mm Druck.

0,1143 g (bei 180° getrocknet) gaben 9,2 ccm Stickgas bei 23° und 763 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_4O_8N_2$	Gef.	
N	9,21	9,41	9,11

Die Umwandlung von Euchronsäure c in Euchronsäure a läßt sich natürlich auch durch wiederholtes Um-

Digitized by Google

krystallisieren aus Chlorwasserstoffsäure erreichen. Schon durch dreimaliges Umkrystallisieren geht, wie folgende Analysen zeigen, der Stickstoffgehalt bedeutend herunter.

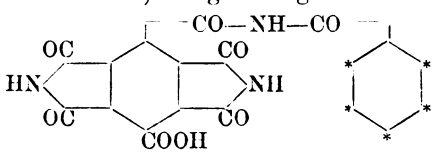
0,1021 g (bei 180° getrocknet) gaben 8,9 ccm Stickgas bei 20° und 755 mm Druck.

0,1157 g (bei 180° getrocknet) gaben 10,0 ccm Stickgas bei 21° und 763 mm Druck.

	Ber. für Euchronsäure a $C_{12}H_4O_8N_2$	Ber. für Euchronsäure c $C_{48}H_{17}O_{31}N_9$	Gef.	
N	9,21	10,37	9,90	9,88

Euchronsäure a, b und c unterscheiden sich hauptsächlich in ihrem Stickstoffgehalt, in ihren sonstigen Eigenschaften lassen sie dagegen kaum irgendwelche Unterschiede erkennen. Sie geben sämtlich die Euchronreaktion, haben ungefähr die gleichen Löslichkeitsverhältnisse und Krystallformen und enthalten für jeden Kern zwei Carboxylgruppen, sowie in krystallisiertem Zustande 2 Mol. Wasser. Ferner besitzen sie mit der Dimethyleuchronsäure große Ähnlichkeit, die sich sogar auf die Krystallform erstreckt. Deshalb ist kaum daran zu zweifeln, daß alle Stoffe im wesentlichen auch gleiche Strukturformeln besitzen, welche zu der für die Dimethylverbindung bewiesenen in einfacher Beziehung stehen.

Es kann z. B. für die Euchronsäure b die von Meyer und Steiner[1]) vorgeschlagene Formel:



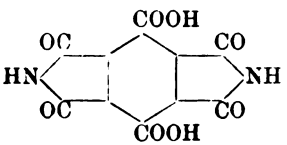
in welcher an den mit Sternchen versehenen Stellen des Moleküls noch drei Carboxyl- und zwei Säureamidgruppen einzusetzen sind, nicht in Betracht kommen. Diese Formel ist übrigens auch noch aus einem anderen Grunde hinfällig. Sie enthält 1 Mol. Wasser mehr, als der bei 200° getrockneten Säure zukommt. Demnach ist in der Formel für die getrocknete Verbindung noch ein Imidfünfring

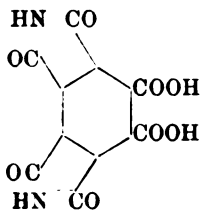
[1]) a. a. O., S. 497.

Digitized by Google

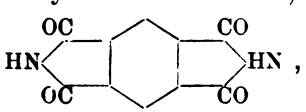
mehr und eine Carboxylgruppe weniger enthalten. Nun verhält sich aber die Säure auch nach dem Trocknen vierbasisch. Man müßte also annehmen, daß bei der Titration einer der Imidfünfringe durch Addition von Wasser wieder gespalten wird. Dann ist aber nicht einzusehen, weshalb die anderen Fünfringe nicht das gleiche Schicksal ereilt.

Höchstens kann statt der para-Dicarbonsäure, wie ich annehme, die entsprechende ortho-Säure[1]):





den Grundkörper der drei Euchronsäuren bilden. Dann müßte aber euchronsaures Ammonium beim Erhitzen in Paramid übergehen, was, wie schon Wöhler wußte, nicht der Fall ist. Die bekannte Tatsache, daß beim Erhitzen von Euchronsäure Pyromellithsäureimid,



entsteht, deutet auch darauf hin, daß die Carboxylgruppen in para-Stellung sich befinden, wenn sie auch nicht als Beweis dafür angesehen werden kann.

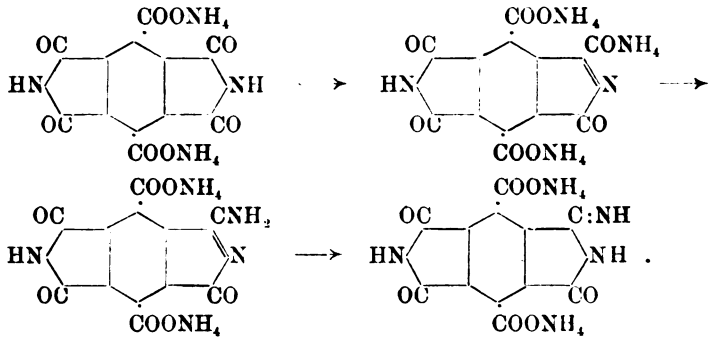
Wenn man versuchen will, den Bau des Moleküls aufzuklären, muß man sich hauptsächlich zweierlei ins Gedächtnis zurückrufen. Erstens, daß Euchronsäure b und c mehr Stickstoff enthalten als bei normalem Verlauf der Reaktion erwartet werden kann, und zweitens, daß die Komplikationen, welche bei der Euchronsäure auf-

[1]) Auf eine Untersuchung von Mathews [Amer. Soc. 20, 663, 666 (1898)], der o- und p-Euchronsäure nebeneinander isoliert zu haben glaubte, brauche ich nicht näher einzugehen, nachdem Meyer und Steiner dieselbe bereits, wie mir scheint, richtig beurteilt haben.

Digitized by Google

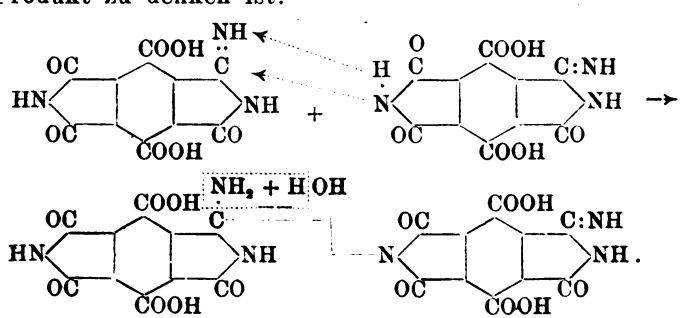
treten, bei der Dimethyleuchronsäure nicht vorhanden sind, also aller Wahrscheinlichkeit nach in der Anwesenheit der beiden labilen Imidwasserstoffatome ihren Grund haben.

Es ist also die Frage zu prüfen, ob sich aus euchronsaurem Ammonium unter den Bedingungen seiner Herstellung irgendwelche stickstoffreicheren Verbindungen bilden können, welche ihre Entstehung den labilen Wasserstoffatomen verdanken. Das ist in der Tat möglich und zwar besonders im Sinne der folgenden Gleichung:



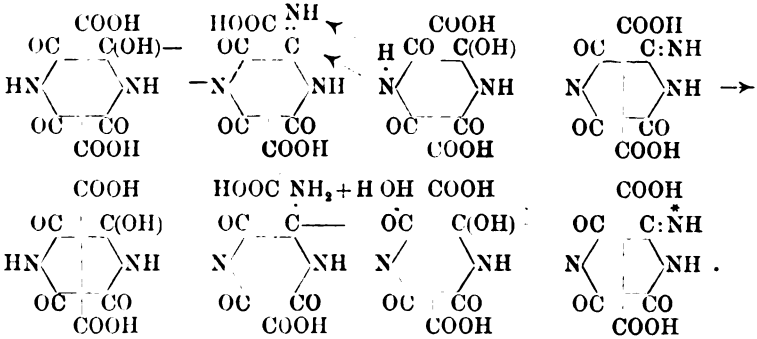
Ein Stoff dieser Zusammensetzung hat sich zwar bisher nicht isolieren lassen, dennoch ist es nicht ausgeschlossen, daß in ihm die noch unbekannte Muttersubstanz der drei Euchronsäuren vorliegt, um so weniger als er deren Entstehung ohne weiteres verständlich macht.

Die folgende Gleichung möge zeigen, wie die Bildung der Euchronsäure b aus diesem hypothetischen primären Produkt zu denken ist:



Digitized by Google

In ganz analoger Weise können sich, wieder unter Mitwirkung von Wasser und Abspaltung von Ammoniak, 2 Mol. Euchronsäure b zu Euchronsäure c vereinigen:



Unter den neun Stickstoffatomen dieser letzten Verbindung nimmt eins (mit einem Sternchen versehen) eine Ausnahmestellung ein. Als Glied einer Amidingruppe muß es sich besonders leicht als Ammoniak abspalten und durch Sauerstoff ersetzen lassen. Diese Reaktion dürfte sich bei der Behandlung von Euchronsäure c mit Chlorwasserstoffsäure abspielen, bei der, wie wir gesehen haben, Euchronsäure a entsteht. Letztere wäre demnach nicht als normale monomolekulare Euchronsäure, sondern als ein Polymeres derselben aufzufassen.

Die soeben für Euchronsäure a, b und c abgeleiteten Formelbilder tragen den zurzeit bekannten Eigenschaften dieser Stoffe in jeder Beziehung aufs beste Rechnung, was natürlich nicht hindert, daß sie vielleicht später einmal, wenn die Erforschung der Euchronsäure weitere Fortschritte gemacht hat, doch durch andere ersetzt werden müssen.

Herrn Dr. A. Knust, der mich zu Beginn dieser Untersuchung eifrig unterstützt hat, danke ich bestens für seine Hilfe. Nach seiner Einberufung zum Heeresdienst habe ich die Arbeit allein zu Ende geführt.

(Geschlossen den 17. März 1916.)

Digitized by Google

Beiträge zur Kenntnis des Pikrotoxins[1]);

von *Paul Horrmann.*

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingelaufen am 9. Dezember 1915.)

Die Bitterstoffe, zu welchen das Pikrotoxin gehört, finden sich in einigen Pflanzenfamilien, z. B. in den Kompositen, Labiaten, Gentianeen, sehr verbreitet und sind oft Gegenstand der chemischen Forschung gewesen. Trotzdem ist nur von wenigen die Konstitution aufgeklärt.

Das Pikrotoxin ist seit dem Jahre 1820 bekannt und ist von Pelletier und Couerbe, Paternò und Oglialoro, Barth und Kretschy, E. Schmidt und Löwenhardt und im Jahre 1899 von R. I. Meyer und Bruger untersucht worden. In neuerer Zeit haben Angelico und Sielisch das Gebiet bearbeitet, ohne daß es bisher gelungen wäre, eine Konstitutionsformel für die Verbindung mit Sicherheit zu beweisen.

Ob das Pikrotoxin eine Verbindung oder ein konstant zusammengesetztes Gemenge des Pikrotoxinins $C_{15}H_{16}O_6$ und des Pikrotins $C_{15}H_{18}O_7$ ist, hat zu langen Diskussionen Veranlassung gegeben[2]), bis neuerdings J. Sielisch[3]) die Frage durch eine große Anzahl Molekulargewichtsbestimmungen dahin entschieden hat, daß das Pikrotoxin eine, allerdings sehr leicht in ihre Bestandteile zerfallende, Verbindung ist, wie Paternò und

[1]) Angenommen als Habilitationsschrift von der philosophischen Fakultät in Kiel.

[2]) Barth u. Kretschy, Monatsh. 1, 99 (1880); 2, 796 (1881); Paternò u. Oglialoro, Gazz. chim. ital. 11, 36 (1881); E. Schmidt u. Löwenhardt, Ber. d. d. chem. Ges. 14, 817 (1881); diese Annalen 222, 313 (1884); Paternò u. Nasini, Gazz. chim. ital. 16, 272 (1886).

[3]) J. Sielisch, Diese Annalen 391, 1 (1912).

Digitized by Google

Oglialoro und E. Schmidt und Löwenhardt angenommen hatten.

Neuere Arbeiten.

In den letzten Jahren haben F. Angelico und J. Sielisch eine Anzahl Arbeiten über das Pikrotoxin veröffentlicht.

Um eine Kritik der Ergebnisse auf dem Gebiet zu ermöglichen, wird es nötig sein, namentlich die Arbeiten von Angelico, soweit sie hierher gehören, kurz zu besprechen.

Angelico hat zuerst das Pikrotin $C_{15}H_{18}O_7$ in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydiert[1]) und seiner Ansicht nach zwei verschiedene Säuren der Formel $C_{15}H_{18}O_8$ isolieren können, welche er α- und β-Pikrotinsäure nennt. Wird die α-Pikrotinsäure mit Jodwasserstoff und Phosphor längere Zeit gekocht, so liefert sie ebenso wie Pikrotoxinin, Pikrotin und Pikrotoxin[2]) neben Produkten, deren Isolierung schwer ist, die früher von Forte und Oglialoro[3]) aus dem Pikrotin auf demselben Wege dargestellte einbasische Pikrotinsäure $C_{15}H_{18}O_4$. Diese wird durch Kaliumpermanganat je nach den Mengenverhältnissen desselben zu verschiedenen zweibasischen Säuren oxydiert.[4]) Mit 3 At. Sauerstoff in Natriumhydroxydlösung erhält Angelico die zweibasische Säure $C_{15}H_{16}O_6$, mit 9 At. Sauerstoff zwei Säuren, welche die Formeln $C_{13}H_{12}O_6$ und $C_{13}H_{12}O_7$ haben.

Es gelingt Angelico ferner, neben der Pikrotinsäure $C_{15}H_{18}O_4$ aus den Reduktionsprodukten des Pikrotoxins mit Jodwasserstoff und Phosphor ein Keton $C_{14}H_{16}O_3$ in Form seines Oxims zu isolieren.[5])

---

[1]) F. Angelico, Gazz. chim. ital. **36**, II, 653 (1906); **39**, I, 302 (1909).

[2]) F. Angelico, Gazz. chim. ital. **41**, II, 337 (1911).

[3]) Oglialoro u. Forte, Gazz. chim. ital. **21**, II, 235 (1891).

[4]) F. Angelico, Gazz. chim. ital. **40**, I, 398ff. (1910).

[5]) F. Angelico, Gazz. chim. ital. **41**, II, 337 (1911).

Digitized by Google

Mit Salzsäure (D 1,1) entsteht aus Pikrotoxinin, Pikrotin und Pikrotoxin bei 170—180° ein Chlorketon der Formel $C_{14}H_{15}ClO_3$ [1]), welches sich durch die Bildung eines Osazons als ein α-Chlorketon erweist.

J. Sielisch[2]) hat die Körper der Einwirkung von Salzsäure unter anderen Bedingungen unterworfen. Er kocht sie längere Zeit mit konz. Salzsäure, konnte aber aus dem dick öligen Reaktionsprodukt keine einheitliche Verbindung gewinnen. Er unterwarf deshalb den Rückstand in stark alkalischer Lösung der Wasserdampfdestillation und erhielt auf diese Weise in einer Ausbeute von 25 Proz. einen Körper $C_{12}H_{14}O_2$.

Zu derselben Verbindung gelangt Angelico[3]), als er das bei der Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor entstehende Keton $C_{14}H_{16}O_3$ mit alkoholischer Kalilauge behandelte. Die Identität beider ist zwar noch nicht einwandfrei festgestellt, die physikalischen Konstanten liegen aber so dicht beieinander (Sielisch: Schmelzp. 84°, Siedep. bei 12 mm 162°; Angelico: Schmelzp. 81°, Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck 290°) und die angeführten Reaktionen sind so ähnlich, daß ihre Identität sicher ist.

Trotz vieler Versuche konnte J. Sielisch die Funktion der Sauerstoffatome in diesem Körper nicht nachweisen; die Reduktion mit starker Jodwasserstoffsäure bei 240—250° führte ihn zu einem gesättigten Kohlenwasserstoff der Formel $C_{12}H_{20}$.

Größeren Erfolg mit dem Abbau hatte Angelico. Beim Schmelzen mit Alkali spaltet der Körper $C_{12}H_{14}O_2$ Aceton ab und gleichzeitig entsteht eine Dimethylbenzoesäure, deren Methylgruppen in Orthostellung zueinander stehen, da ihr Bariumsalz, trocken destilliert, Orthoxylol liefert. Anderseits kann durch Oxydation des Körpers $C_{12}H_{14}O_2$ erst eine einbasische Säure $C_{12}H_{12}O_4$, dann eine

[1]) F. Angelico, Gazz. chim. ital. 41, I, 46 (1911).
[2]) J. Sielisch, Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2555 (1912).
[3]) F. Angelico, Gazz. chim. ital. 42, II, 540 (1912).

Digitized by Google

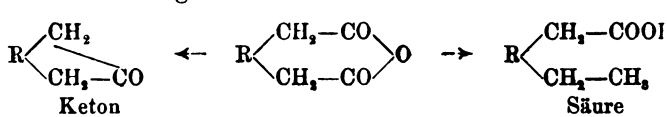
zweibasische Säure $C_{12}H_{10}O_6$ gewonnen werden. Die letztere gibt, mit Kali geschmolzen, die bekannte 1,2,3-Benzoltricarbonsäure und Aceton.

Konstitution des Pikrotoxinins nnd des Pikrotins nach Angelico.

Auf Grund der angeführten Arbeiten und folgender Überlegungen leitet Angelico für das Pikrotoxinin und das Pikrotin Konstitutionsformeln ab.

Er nimmt an, daß das Keton $C_{14}H_{16}O_3$ und das gechlorte $C_{14}H_{15}ClO_3$ dasselbe Kohlenstoffskelett besitzen, und daß in dem letzteren das Chlor an die Stelle eines ursprünglich vorhandenen Hydroxyls getreten ist.[1])

Um für das an sich merkwürdige Ergebnis, daß bei der Reduktion der Bitterstoffe neben der Pikrotinsäure $C_{15}H_{18}O_4$ das Keton $C_{14}H_{16}O_3$ als Endprodukt entsteht, eine Erklärung zu geben und die Bildung beider Körper aus dem Ausgangsmaterial verständlich zu machen, setzt Angelico[2]) im Pikrotoxinin und Pikrotin eine Säureanhydridbindung voraus und erklärt im Anschluß daran die von ihm durch die Oxydation der Pikrotinsäure $C_{15}H_{18}O_4$ erhaltenen zweibasischen Säuren. Die Pikrotinsäure ist das Produkt der reduzierenden Wirkung der Jodwasserstoffsäure, das Keton verdankt seine Entstehung der Fähigkeit der konz. Säure, Wasser und Kohlendioxyd abzuspalten. Der Vorgang läßt sich durch folgendes Schema wiedergeben:



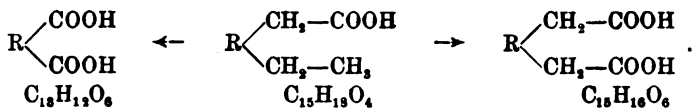
Denkt man sich die Anhydridformation an zwei Methylengruppen gebunden, so kann der oxydative Abbau zu den erwähnten zweibasischen Säuren führen.

[1]) F. Angelico, Gazz. chim. ital. 41, I, 47 (1911).

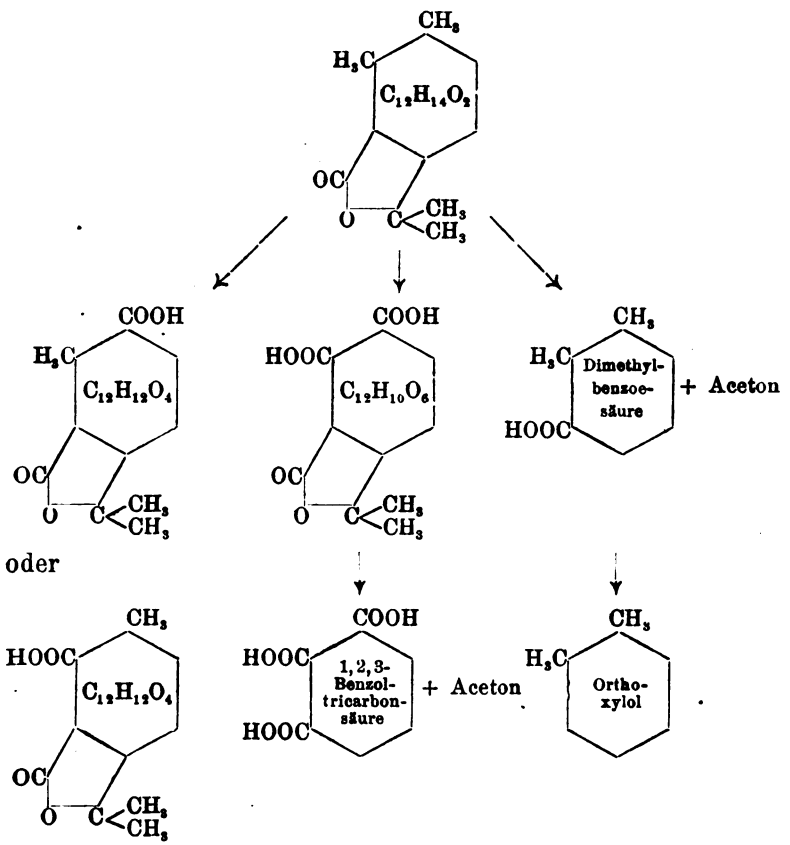
[2]) F. Angelico, Gazz. chim. ital. 41, II, 339 (1911); 42, II, 544 (1912).

Digitized by Google

Die Oxydation greift zuerst bei dem durch die Reduktion gebildeten Methyl ein und liefert die zweibasische Säure $C_{15}H_{16}O_6$, welche weiter oxydiert, unter Abspaltung von 2 Mol. Kohlendioxyd die Säuren $C_{13}H_{12}O_6$ und $C_{12}H_{12}O_7$ liefern kann:



Von dem Keton $C_{14}H_{16}O_3$ sagt Angelico[1]): „Es verdankt seine Entstehung aus dem Pikrotin der Ab-



[1]) F. Angelico, Gazz. chim. ital. 41, II, 338ff. (1911).

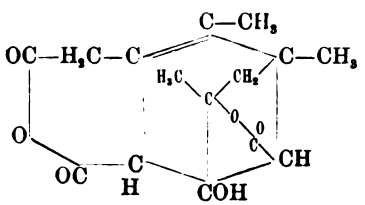
Digitized by Google

spaltung von Kohlendioxyd aus der Anhydridformation und von 2 Mol. Wasser aus dem Rest des Moleküls. Das Pikrotoxinin enthält 1 Mol. Wasser weniger wie das Pikrotin und spaltet nur 1 Mol. Wasser ab."

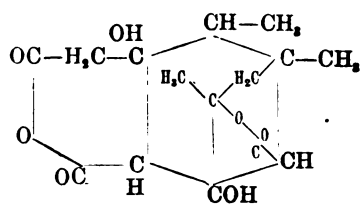
Die Verbindung $C_{12}H_{14}O_3$ ist ein disubstituiertes Dimethylphthalid. Für die angeführten Versuche stellt Angelico die vorstehende Formulierung (S. 277) auf:

Aus diesen Ergebnissen folgert Angelico[1]): Das Pikrotoxinin und das Pikrotin können als Derivate eines Tetra- bzw. Hexahydrobenzols aufgefaßt werden, in deren Molekül eine Brücke existiert. Da das Pikrotoxinin 1 Mol. Wasser weniger hat wie das Pikrotin, dürfte es nur ein Hydroxyl enthalten. Ferner sind 3 Sauerstoffatome in Form einer Anhydridbildung vorhanden, so daß durch Elimination von Kohlendioxyd das Keton $C_{14}H_{16}O_3$ entsteht.

Daraus folgt, daß das Pikrotoxinin von seinen 6 Sauerstoffatomen 3 als Anhydrid, 2 als Lacton, 1 als Hydroxyl, das Pikrotin, das 1 Mol. Wasser mehr hat, 2 als Hydroxyl enthält. Die in Betracht zu ziehenden Formeln sind die folgenden:



Pikrotoxinin



Pikrotin

Durch die Einwirkung von Säuren wird die Brücke gesprengt, aus dem Pikrotin werden 2, aus dem Pikrotoxinin 1 Mol. Wasser abgespalten und aus den hydroaromatischen Körpern werden aromatische gebildet.

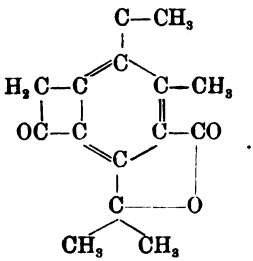
Kritik der aufgestellten Formeln.

Die von Angelico vermutete Konstitution des Pikrotoxinins und des Pikrotins gibt für die von ihm isolierten Verbindungen keine einwandfreie Erklärung.

[1]) F. Angelico, Gazz. chim. ital. 42, II, 544 ff. (1912).

Digitized by Google

Aus den aufgestellten Formeln und den erörterten Überlegungen folgt für das Keton $C_{14}H_{16}O_3$ die Konstitution:



Diese Verbindung hat aber nicht die Formel $C_{14}H_{16}O_3$, sondern ist um 2 Wasserstoffatome ärmer. Ihre Zusammensetzung ist $C_{14}H_{14}O_3$.

Die Ketomethylengruppe in dem Keton $C_{14}H_{16}O_3$ ist bewiesen durch die Bildung eines Isonitrosoketons, welches mit Hydroxylamin in ein Dioxim übergeht. Auch das gechlorte Keton $C_{14}H_{15}ClO_3$ zeigt durch den Übergang in ein halogenfreies Osazon der Formel

$$C_{14}H_{14}O_2(=NNHC_6H_5)_2$$

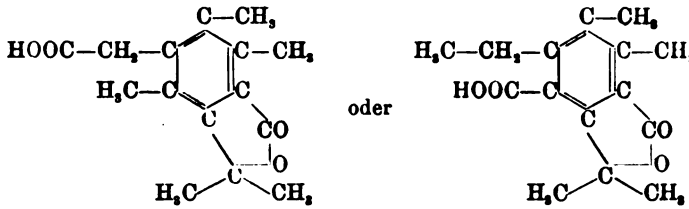
an, daß es die Gruppierung —CO—CH_2— enthält. Wenn auch Angelico die beiden Ketone nicht ineinander übergeführt hat, so nimmt er doch, wie schon oben gesagt wurde, ihre nahe Verwandtschaft an. Von dem Körper $C_{14}H_{15}ClO_3$ sagt er[1]): „Er wird aus dem Pikrotoxinin und Pikrotin durch Ersatz eines Hydroxyls durch Chlor gebildet." Folgt man diesem Gedankengang, so muß das im Formelbild des Ausgangsmaterials durch eine sekundäre Alkoholgruppe zum Ausdruck kommen, welche sich in α-Stellung zu dem das Carbonyl liefernden Kohlenstoffatom befindet. Die Formeln für Pikrotoxinin und Pikrotin nach Angelico haben aber weder ein Hydroxyl in Nachbarschaft zu der sich bildenden Ketongruppe, noch weisen sie ein sekundäres Hydroxyl auf.

Die Deutung der Oxydation der Pikrotinsäure, $C_{15}H_{18}O_4$, nach Angelico stößt ebenfalls auf Widerspruch.

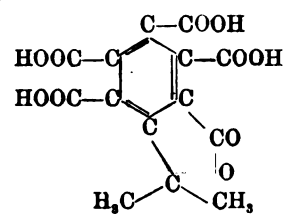
[1]) F. Angelico, Gazz. chim. ital. 41, I, 47 (1911).

Digitized by Google

Die Säure $C_{15}H_{18}O_4$ müßte nach den aufgestellten Formeln folgenden Bildern entsprechen:



Er isoliert als Oxydationsprodukt eine Reihe zweibasischer Säuren, deren Kohlenstoffgehalt bei dem allmählichen Abbau von C_{15} auf C_{12} fällt: ($C_{15}H_{16}O_6$, $C_{13}H_{12}O_6$, $C_{13}H_{12}O_7$, $C_{12}H_{12}O_7$). Durch Abspaltung von Kohlendioxyd ist die Bildung dieser Verbindungen einzig möglich unter der Voraussetzung, daß außer dem Phthalidrest nur 2 Substituenten am Benzolkern haften, die bei der Oxydation in Carboxyle übergeführt werden und so die zweibasischen Säuren liefern. Legt man indessen für die Pikrotinsäure $C_{15}H_{18}O_4$ die obige Formel zugrunde, so wäre das voraussichtliche Endprodukt der Einwirkung von Kaliumpermanganat eine vierbasische Säure der Formel $C_{14}H_{10}O_{10}$, wenn man annimmt, daß der Phthalidrest bei der Oxydation erhalten bleibt.



Über die Abspaltung von Aceton aus Pikrotoxinin und Pikrotin.

Barth[1]), ebenso Schmidt und Löwenhardt[2]) hatten schon beobachtet, daß die Destillate der alkalischen Lösungen des Pikrotoxins mit alkalischer Jod-

[1]) Sitzungsber. Akad. d. Wiss. Wien 48, [2] 25 (1863).

[2]) Schmidt und Löwenhardt, Ber. d. d. chem. Ges. 14, 817 (1881).

Digitized by Google

lösung Jodoform liefern, und hatten die Abspaltung von Aceton vermutet, ohne es als solches nachgewiesen zu haben.

Etwa zu gleicher Zeit mit mir[1]) berichtete J. Sielisch[2]) über die Bildung von Aceton aus den Bitterstoffen Pikrotoxin, Pikrotoxinin und Pikrotin. Es gelang ihm durch Erhitzen derselben mit $^n/_{10}$-Kalilauge im Rohr auf 100° 1 Mol. Aceton auf 1 Mol. der Körper abzuspalten. Er bezeichnet den Prozeß als einen hydrolytischen, widerspricht aber selbst dieser Annahme, als er den Körper $C_{12}H_{14}O_2$, der bei einem eine Seite später beschriebenen Prozeß entsteht, mit dem Aceton zu den folgenden Reaktionsgleichungen zusammenzieht:

Pikrotin $C_{15}H_{18}O_7 \rightarrow C_3H_6O + C_{12}H_{14}O_2$ (— 4 O + 2 H),
Pikrotoxinin $C_{15}H_{16}O_6 \rightarrow C_3H_6O + C_{12}H_{14}O_2$ (— 3 O + 4 H).

Er sagt: „Daß sich dieser Vorgang aber nicht als einfacher hydrolytischer Prozeß abspielt, beweist der hohe Wasserstoffgehalt der Bruchstücke und auch die weitgehende Verharzung bei der Reaktion.“ Und weiter unten: „Da alle Pikrotoxinkörper bei der Behandlung mit Kalilauge zwar Aceton abspalten, sich aber aus dem Rückstand der Körper $C_{12}H_{14}O_2$ nicht gewinnen läßt, wohl aber nach voraufgegangener Behandlung mit konz. Salzsäure, so scheint sich unter dem Einfluß der Salzsäure eine Umlagerung zu vollziehen, die dann die erwähnte Spaltung ermöglicht.“

Der Grund für diesen Widerspruch liegt darin, daß Sielisch Körper, die bei zwei voneinander verschiedenen Reaktionen entstehen, zu einer Gleichung zusammenzieht. Angelico[3]) hat nämlich 3 Monate später ebenfalls die Abspaltung von Aceton beobachtet, und zwar aus dem Körper $C_{12}H_{14}O_2$, für den er die oben gegebene Konstitutionsformel aufgestellt hat. Daraus folgt, vorausgesetzt, daß beide Auffassungen richtig sind, daß das

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2092 (1912).
[2]) J. Sielisch, Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2555 (1912).
[3]) F. Angelico, Gazz. chim. ital. 42, II, 540 (1912).

Digitized by Google

Pikrotoxinin und das Pikrotin 2 Mol. Aceton konstitutionell gebunden enthalten. Übersehen wir aber die Ergebnisse der angeführten Versuche, so scheint mir die Erklärung nicht unwahrscheinlich, daß J. Sielisch durch die energische Einwirkung der konz. Salzsäure einen weitgehenden Abbau eingeleitet hat. In ähnlicher Weise, wie Angelico durch Behandeln des Pikrotoxins und Pikrotins mit Salzsäure bei 170—180° das gechlorte Keton $C_{14}H_{15}ClO_3$ erhält, so ist möglicherweise dieser Körper auch bei ihm ein Zwischenprodukt gewesen, das weiter durch konz. Alkali den Körper $C_{12}H_{14}O_2$ liefern kann. Das Aceton aber entstammt dem zweiten Teil des Ausgangsmaterials, das Sielisch nicht isoliert und das eben nach einer anderen Richtung hin verändert wird. Gestützt wird diese Annahme, die ich mit großer Reserve hier aussprechen möchte, durch die Ausbeute an dem Körper $C_{12}H_{14}O_2$, welche Sielisch angibt. Sie beträgt nur 25 Proz. und würde dem Molekulargewicht nach umgerechnet auf das Ausgangsmaterial etwa 40 Proz. desselben entsprechen.

Die Untersuchungen über das Pikrotoxinin und das Pikrotin sind insofern mit Schwierigkeiten verknüpft, als beide durch die Einwirkung von Alkalien weitgehend verändert werden. Aber auch gegen verdünnte und konzentrierte Mineralsäuren zeigen die Bitterstoffe eine große Reaktionsfähigkeit. Da wir nun bei Abbaureaktionen in der Mehrzahl der Fälle entweder in saurer oder alkalischer Lösung arbeiten, so war es unbedingt notwendig, die Einwirkung namentlich von Alkalien auf die Körper zuerst zu studieren, weil sonst die eindeutige Erklärung der Reaktionsprodukte erschwert, wenn nicht zur Unmöglichkeit gemacht wird. Im Verlauf dieser Arbeiten beschäftigte mich auch die Abspaltung von Aceton aus den Verbindungen durch siedende, wäßrige Alkalien.

Während das Pikrotin, mit $^n/_{10}$-Alkali im Überschuß[1]) in der Kälte gelöst, 1 Mol. Alkali absättigt, reagiert das Pikro-

[1]) Ber. d. d. chem Ges. 43, 1907 (1910).

Digitized by Google

toxinin unter denselben Bedingungen zweibasisch. Die Menge des Alkaliverbrauchs ist abhängig von dem zugefügten Überschuß und namentlich von der Dauer der Einwirkung.

Anders verläuft die Reaktion durch siedende Alkalien. Unter diesen Umständen neutralisieren beide 2 Mol. Alkali und spalten Aceton ab. Der übrige Teil des Moleküls widersetzt sich aber allen Versuchen der Reindarstellung eines korrespondierenden Körpers, außerdem entspricht die Acetonmenge, wenn man bei gewöhnlichem Druck und bei einer 100° nicht wesentlich übersteigenden Temperatur arbeitet, in keinem Falle dem molekularen Verhältnis, sondern bleibt meist unter der Hälfte der der Theorie nach zu erwartenden Menge, und zwar ist sie um so geringer, je länger man die alkalische Lösung vor der Destillation in der Kälte stehen läßt. Die Abspaltung von Aceton geht auch bei mehrtägigem Destillieren unter Ersatz des verdampfenden Wassers nicht zu Ende, wird aber zum Schluß so gering, daß die Jodoformreaktion erst nach längerer Zeit eintritt, und erreicht bei beiden Körpern unter bestimmten Bedingungen einen Grenzwert, nämlich annähernd $^1/_2$ Mol. Aceton auf 1 Mol. Pikrotoxinin und Pikrotin, wenn man die siedenden Lösungen der Bitterstoffe in siedende, etwa 10prozentige Lösungen von Barythydrat eintropfen läßt.

Durch die angeführten Versuche ist mit Sicherheit erwiesen, daß die Abspaltung von Aceton durchaus regelmäßig verläuft. Sie ist abhängig von den Versuchsbedingungen.

Wirken überschüssige Alkalien unter Druck auf Pikrotoxinin und Pikrotin ein, so liefert 1 Mol. Bitterstoff 1 Mol. Aceton, wie Sielisch gezeigt hat, bei der Reaktion entzieht sich der Rest des Moleküls der Isolierung.

Bei gewöhnlichem Druck und etwa 100° wird $^1/_2$ Mol. Aceton abgespalten, aus der alkalischen wäßrigen Lösung konnte bis jetzt kein Reaktionsprodukt gewonnen werden.

Digitized by Google

β-Pikrotinsäure, Pikrotindicarbonsäure und α-Pikrotinsäure.

Die β-Pikrotinsäure hat die Formel $C_{15}H_{20}O_8$ und fällt kurz nach dem Auflösen des Pikrotins in alkoholischer Kalilauge als Kaliumsalz, $C_{15}H_{19}O_8K$, aus.[1]) Sie ist einbasisch, sättigt aber beim Eindampfen mit überschüssigem Alkali 2 Mol. Alkali ab und geht dabei unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser in die zweibasische Pikrotindicarbonsäure der Formel $C_{15}H_{22}O_9$ über.

Dieselbe zweibasische Säure entsteht direkt aus dem Pikrotin durch Anlagerung von 2 Mol. Wasser, wenn man Lösungen des Pikrotins in überschüssigem Baryt nach mehrtägigem Stehen zum Sieden erhitzt.

Die α-Pikrotinsäure wurde zuerst von Angelico[2]) als Einwirkungsprodukt von alkalischer Permanganatlösung auf Pikrotin erhalten und von ihm als Oxydationsprodukt der Formel $C_{15}H_{18}O_8$ aufgefaßt. Diese Annahme ist falsch, wie ich bei einer Nachprüfung des Versuchs feststellen konnte.[3]) Der Säure kommt die Formel $C_{15}H_{20}O_8$ zu.

Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Pikrotin entsteht sie in Form ihrer Ester neben dem Kaliumsalz der β-Pikrotinsäure.[4])

Inzwischen habe ich gefunden, daß sie ferner als Hauptprodukt bei längerem Kochen des Pikrotins mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure gebildet wird. Sie verdankt also ihre Entstehung einem rein hydrolytischen Prozeß, der vielleicht Hand in Hand geht mit einer Umlagerung im Molekül.

Übergang der α-Pikrotinsäure in Pikrotinlacton und Pikrotoxinsäure.

Angelico gibt an[5]), bei der Oxydation des Pikrotins mit alkalischer Permanganatlösung zwei Säuren der

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 3080 (1912).

[2]) F. Angelico, Gazz. chim. ital. **36**, II, 653 (1906); **39**, I, 302 (1909).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 3434 (1912).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 3080 (1912).

[5]) F. Angelico, Gazz. chim. ital. **36**, II, 653 (1906); **39**, I, 302 (1909); **40**, I, 396 (1910).

Digitized by Google

Formel $C_{15}H_{18}O_8$ isoliert zu haben. Er stützt seine Ansicht auf geringe Unterschiede der Verbindungen in der Löslichkeit in Eisessig und auf die Verschiedenheit der Zersetzungspunkte (α-Säure 245°, β-Säure 254°). Namentlich aber veranlaßte ihn das Verhalten der Säuren beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, beide als verschieden anzusprechen. Während die eine Säure dabei einen Körper der Formel $C_{11}H_{14}O_5$ liefern soll, der bei 330° unzersetzt in feinen Nadeln sublimiert, wird aus der andern Säure eine Verbindung $C_{13}H_{14}O_6$ vom Schmelzp. 230° gebildet.

In Wirklichkeit aber kann eine zweite Säure der Formel $C_{15}H_{18}O_8$, bzw. $C_{15}H_{20}O_8$, mit den angegebenen Eigenschaften bei dem erwähnten Versuch nicht gewonnen werden, das Rohprodukt der Oxydation des Pikrotins hat zwar den Zersetzungsp. 245°, dieser steigt aber nach einmaliger Krystallisation aus Essigester auf 258°. Nur die Bildung zweier verschiedener Zersetzungspunkte der zwei Säuren nach Angelico bedarf noch der Aufklärung.

Ich habe daher die Reaktion mit der α-Pikrotinsäure wiederholt und gefunden, daß sie, über den Schmelzpunkt erhitzt, Wasser abspaltet und *zwei* Zersetzungsprodukte liefert, die in ihren Eigenschaften mit den Zersetzungsprodukten Angelicos übereinstimmen. Beide haben die Formel $C_{15}H_{18}O_7$. Abgesehen davon, daß er den Beweis für die von ihm aufgestellten Formeln $C_{11}H_{14}O_5$ und $C_{13}H_{14}O_6$ für die Verbindungen in beiden Fällen nicht erbracht hat, stimmen die von ihm gefundenen analytischen Zahlen besser auf die Zusammensetzung $C_{15}H_{18}O_7$, außerdem lassen sich einfache Reaktionsgleichungen, nach denen ihre Bildung aus Körpern der Formel $C_{15}H_{20}O_8$ erfolgen könnte, nicht aufstellen. Dadurch, daß Angelico bei beiden Versuchen die Zersetzungsprodukte nicht in der gleichen Weise aufgearbeitet hat, ist ihm jedesmal eines der Reaktionsprodukte entgangen.

Digitized by Google

Somit ist auch der letzte Grund, welcher für die Bildung einer zweiten Säure der Formel $C_{15}H_{20}O_8$ oder $C_{15}H_{18}O_8$ bei der Oxydation des Pikrotins sprach, hinfällig geworden.

Die Zerlegung der α-Pikrotinsäure ist in mancher Hinsicht interessant. Es wird 1 Mol. Wasser abgespalten nach der Gleichung:

$$C_{15}H_{20}O_8 = C_{15}H_{18}O_7 + H_2O,$$

und dabei entstehen 2 Körper. Das in der Hauptmenge sich bildende Produkt ist ein neutraler Körper. Es erwies sich als identisch mit dem früher beschriebenen Pikrotinlacton, das als Nebenprodukt bei der Verseifung der Ester der α-Pikrotinsäure beobachtet wurde.[1]) Die zweite Substanz ist eine einbasische Säure, die ich *Pikrotoxinsäure* nennen möchte, da sie auch leicht aus dem Pikrotoxinin dargestellt werden kann. Sie ist ungesättigt und geht durch Anlagerung von 2 At. Wasserstoff in die gesättigte *Dihydropikrotoxinsäure* $C_{15}H_{20}O_7$ über.

Die Bildung eines Lactons $C_{15}H_{18}O_7$ und einer ungesättigten Säure derselben Formel aus der α-Pikrotinsäure, $C_{15}H_{20}O_8$, erinnert an die Wasserabspaltung der β-Oxysäuren, die beim Kochen mit Alkalien oder auch beim Erhitzen über den Schmelzpunkt α,β-ungesättigte Säuren und γ-Lactone liefern können. Danach müßte die Pikrotoxinsäure eine α,β-ungesättigte Säure sein. Die weitere Untersuchung wird ergeben, ob diese Annahme zutreffend ist.

Pikrotoxinsäure und Pikrotoxinindicarbonsäure.

Das Pikrotoxinin, $C_{15}H_{16}O_6$, läßt sich nach der Vorschrift von Meyer und Bruger[2]) leicht dadurch gewinnen, daß man das bei der Bromierung des Pikrotoxins in wäßriger Lösung ausfallende Brompikrotoxinin,

[1]) Paul Horrmann u. Karl Seydel, Ber. d. d. chem. Ges. 45, 3085 (1912).

[2]) R. J. Meyer und Bruger, Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2958 (1899).

Digitized by Google

$C_{15}H_{15}BrO_6$, in Eisessiglösung mit Hilfe von Zink entbromt. Es war mir bei der Darstellung von Pikrotoxinin aufgefallen, daß die Ausbeute nur etwa 70 Proz. der zu erwartenden Menge betrug. Das hat seinen Grund darin daß das bei der Entbromung gebildete Pikrotoxinin durch das lange Kochen mit Essigsäure, die nach der Vorschrift mit Wasserdampf abgetrieben wird, sich zum Teil verändert.

Das Pikrotoxinin lagert nämlich bei längerer Einwirkung siedender, verdünnter Mineralsäuren 1 Mol. Wasser an und geht dabei in die einbasische Pikrotoxinsäure, $C_{15}H_{18}O_7$, über. Diese Säure ist in Wasser leichter löslich wie das Pikrotoxinin, bleibt in den Mutterlaugen und drückt dadurch die Ausbeute an reinem Produkt herab.

Aus diesem Grunde und auch, um den racemisierenden Einfluß auszuschalten, den die Essigsäure beim längeren Kochen auf das Pikrotoxinin ausüben kann, habe ich die Entbromung in wäßrig-alkoholischer Lösung durch Zink bei Gegenwart von Ammoniumchlorid vorgenommen. Die Ausbeute erreicht nach dieser Vorschrift 94 Proz. der theoretischen.[1])

Die große Ähnlichkeit des Pikrotoxinins mit dem Pikrotin zeigte sich auch in seinem Verhalten gegenüber alkoholischem und wäßrigem Alkali. Das Hauptprodukt, welches mit Hilfe methylalkoholischer Kalilauge aus dem Pikrotoxinin isoliert werden kann, ist der Methylester der Pikrotoxinsäure der Formel $C_{16}H_{20}O_7$, welcher durch verdünnte Kalilauge leicht zur freien Säure $C_{15}H_{18}O_7$ verseift wird. Die Identität der Säure mit der aus dem Pikrotoxinin durch Kochen mit verdünnten Säuren und der bei der Zerlegung der α-Pikrotinsäure darstellbaren wurde auch durch Vergleich ihrer Methyl- und Äthylester bewiesen, deren Schmelzpunkte und spez. Drehungen die gleichen Zahlen ergaben.

Das zweite Produkt ist eine einbasische Säure der Formel $C_{16}H_{22}O_8$, die in der Kälte 1, bei längerem Kochen

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2094 (1912).

Digitized by Google

mit überschüssigem, wäßrigem Alkali 2 Mol. Alkali neutralisiert. Die entsprechende Verbindung aus äthylalkoholischer Kalilauge unterscheidet sich von der letzten Säure um CH_2. Es lag die Vermutung nahe, daß beide in demselben Verhältnis zueinander stehen wie Methyl- und Äthylestersäure derselben Dicarbonsäure.

In der Tat zeigte sich, daß die diesen Halbestern zugrunde liegende Dicarbonsäure durch Behandeln des Pikrotoxinins mit wäßrigem Alkali gewonnen werden kann. Ihr kommt die Formel $C_{15}H_{20}O_8$ zu. Der aus der Pikrotoxinindicarbonsäure darstellbare Dimethylester zeigte den gleichen Schmelzpunkt und die gleichen optischen Eigenschaften wie der neutrale Ester der Säure $C_{16}H_{22}O_8$.

Von den beim Pikrotin beschriebenen Derivaten fehlt beim Pikrotoxinin noch die der β-Pikrotinsäure entsprechende Lactonsäure. Sie wurde in der α-Pikrotoxininsäure gefunden. Führt man durch wäßrige Alkalien die beiden Brompikrotoxinine $C_{15}H_{15}BrO_6$ in die um ein Mol. Wasser reicheren Monocarbonsäuren über, so erhält man zwei gebromte Säuren der Formel $C_{15}H_{17}BrO_7$, die entbromt dieselbe Pikrotoxininsäure liefern, welche zum Unterschied von einem durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure aus ihr dargestellten Isomeren, der β-Pikrotoxininsäure, α-Pikrotoxininsäure genannt wurde.[1]) Beide sind durch ihr Verhalten gegenüber wäßrigen Alkalien verschieden. Während nämlich bei gelinder Einwirkung von Alkali die β-Pikrotoxininsäure beständig ist, wird die α-Pikrotoxininsäure beim Lösen in einem Überschuß von 2—3 n-Kalilauge in der Kälte weiter zu der zweibasischen Pikrotoxinindicarbonsäure aufgespalten.

Über die Funktion der Sauerstoffatome in den Verbindungen.

Von großer Wichtigkeit für die Konstitutionsaufklärung der erhaltenen Verbindungen ist es, einwand-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 46, 2793 (1913).

Digitized by Google

frei die Funktionen der Sauerstoffatome festzustellen. Die Herstellung von Derivaten zu diesem Zweck ist schwierig, weil alkalische und auch saure Lösungen nicht zu verwenden sind. Alkalien können aufspaltend auf die Ausgangskörper wirken, und Säuren führen sehr leicht zu anhydrisierten Produkten. Ich habe mich zum Nachweis von Hydroxyl der von Zerewitinoff[1]) angegebenen Methode bedient. Leider führt auch diese nicht zu einem eindeutigen Ergebnis. Fast bei allen Körpern ergeben sich Bruchteile eines Hydroxyls, so, als ob ein vorhandenes Hydroxyl nur unvollständig reagiert hätte.

In die Tabelle sind die gefundenen Werte eingesetzt, obwohl sie ein klares Bild nicht geben.

Verbindung	Formel	aktiv	Davon OH	Davon COOH
Pikrotin	$C_{15}H_{18}O_7$	2	2	—
α-Pikrotinsäure	$C_{15}H_{20}O_8$	4,3	3,2	1
β-Pikrotinsäure	$C_{15}H_{20}O_8$	4,4	3,4	1
Pikrotindicarbonsäure . . .	$C_{15}H_{22}O_9$	6,3	4,3	2
Pikrotinlacton	$C_{15}H_{18}O_7$	2,8	2,8	—
Pikrotoxinin	$C_{15}H_{16}O_6$	1,5	1,5	—
Pikrotoxinsäure	$C_{15}H_{18}O_7$	3,1	2,1	1
α-Brompikrotoxinin	$C_{15}H_{15}BrO_6$	0,26	0,26	—
β- „ pikrotoxinin . . .	$C_{15}H_{15}BrO_6$	0,3	0,3	—
α- „ pikrotoxininsäure . .	$C_{15}H_{17}BrO_7$	2,46	1,46	1
α-Pikrotoxininsäure	$C_{15}H_{18}O_7$	3,0	2	1
Pikrotoxinindicarbonsäure-monomethylester	$C_{16}H_{22}O_8$	4,8	3,8	1
Pikrotoxinindicarbonsäure-monoäthylester	$C_{17}H_{24}O_8$	4,6	3,6	1
Pikrotoxinindicarbonsäure .	$C_{15}H_{20}O_8$	5,4	4,4	2
β-Brompikrotoxininsäure . .	$C_{15}H_{17}BrO_7$	2,2	1,2	1

Es scheint, als ob der nicht zu einem guten Resultat führende Reaktionsverlauf durch die Natur der Körper selbst bedingt ist, denn ich habe bei mehreren, die nach

[1]) Zerewitinoff, Ber. d. d. chem. Ges. 40, 2023 (1907).

Digitized by Google

verschiedenen Vorschriften dargestellt worden waren, wohl dieselben Zahlen, aber keine glatten Werte erhalten, obwohl Kontrollbestimmungen, welche ich mit bekannten Körpern ausführte, mir zeigten, daß die Methode durchaus geeignet ist, in eleganter Weise aktiven Sauerstoff mit großer Genauigkeit zu bestimmen.

Ergebnisse der Versuche.

Aus dem angeführten Material lassen sich in bezug auf die Konstitution des Pikrotoxinins und des Pikrotins folgende Schlüsse ziehen.

Beide sind Dilactone. Durch überschüssiges wäßriges Alkali entstehen durch Aufspaltung beider Lactonringe die beiden um je zwei Mol. Wasser reicheren Dicarbonsäuren, die Pikrotoxinindicarbonsäure $C_{15}H_{20}O_8$ und die Pikrotindicarbonsäure $C_{15}H_{22}O_9$. Zwischenstufen der Aufspaltung sind die α-Pikrotoxininsäure $C_{15}H_{18}O_7$ und die β-Pikrotinsäure $C_{15}H_{20}O_8$, die nur 1 Mol. Wasser mehr enthalten wie das Ausgangsmaterial und leicht durch überschüssiges Alkali in die entsprechenden Dicarbonsäuren übergeführt werden können.

Die leichte Aufspaltbarkeit der Lactongruppen durch wäßrige Alkalien geringer Konzentration einerseits, und die Beständigkeit der freien Oxysäuren anderseits, deutet darauf hin, daß im Pikrotoxinin und im Pikrotin keine γ-Lactone vorliegen.

Charakteristisch für die Bitterstoffe ist ihre stark reduzierende Wirkung. Im Gegensatz dazu sind die sämtlichen aufgespaltenen Verbindungen mit Ausnahme der α-Pikrotoxininsäure beständig gegen ammoniakalische Silberlösung und gegen Fehlingsche Lösung. Es scheint danach, daß die erwähnten Säuren ihre Entstehung nicht allein der Aufspaltung der Lactongruppen verdanken, sondern daß sie gleichzeitig die Endprodukte von Umlagerungsreaktionen in alkalischer Lösung sind.

Von den aufspaltbaren einbasischen Säuren, der α-Pikrotoxininsäure und der β-Pikrotinsäure, unterscheiden

Digitized by Google

sich wesentlich die mit ihnen isomeren: die β-Pikrotoxininsäure, die α-Pikrotinsäure und die Pikrotoxinsäure. Sie sind ebenfalls indifferent gegen schwache Oxydationsmittel und enthalten noch eine Lactongruppe, welche auch bei Einwirkung stärkerer Alkalien nicht angegriffen wird.

Diese Verbindungen werden aus dem Ausgangsmaterial mit Hilfe von alkoholischem Alkali in Form ihrer Ester oder durch Erhitzen mit Mineralsäuren direkt erhalten. Besonders auffallend tritt die Wirkung von Säuren bei der α-Pikrotoxininsäure zutage: nur kurzes Kochen mit 2n-Schwefelsäure genügt, um quantitativ die α-Säure in die β-Pikrotoxininsäure umzulagern. Dabei geht die große Empfindlichkeit gegen überschüssiges Alkali verloren.

Weiter ist durch die Versuche die Funktion der Sauerstoffatome mit Ausnahme von einem sicher klar gestellt. Sieht man von diesem ab, so ergibt sich: Das Pikrotoxinin enthält von seinen 6 Sauerstoffatomen 4 als Lacton, 1 als Hydroxyl, die α-Pikrotoxininsäure 2 als Lacton, 2 als Hydroxyl, 2 als Carboxyl, die Pikrotoxinindicarbonsäure 3 als Hydroxyl, 4 als Carboxyl. Bei den entsprechenden Derivaten des Pikrotins ist je 1 Sauerstoff als Hydroxyl mehr vorhanden.

Die β-Pikrotoxininsäure enthält 2 Sauerstoffe als Hydroxyl, 2 als Carboxyl. Die α-Pikrotinsäure $C_{15}H_{20}O_8$ muß schon wegen ihrer engen Verwandtschaft zur Pikrotoxinsäure $C_{15}H_{18}O_7$ ein Hydroxyl mehr haben wie diese, was durch den Versuch bestätigt wird. Alle drei zeigen darin Übereinstimmung, daß 3 Sauerstoffe sich dem Nachweis entziehen, von denen sie 2 in Lactonbindung enthalten.

Bemerkenswert ist das Verhalten der Bromderivate des Pikrotoxinins, $C_{15}H_{15}BrO_6$. Sie werden durch Alkalien in der Siedehitze nur in die einbasischen Säuren $C_{15}H_{17}BrO_7$ übergeführt. Entbromt man diese, so reagiert die resultierende α-Pikrotoxininsäure $C_{15}H_{18}O_7$ mit überschüssigem Alkali schon in der Kälte weiter.

Digitized by Google

Während die α-Pikrotoxininsäure durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung sofort in der Kälte oxydiert wird, werden die bromhaltigen Säuren, selbst wenn man sie längere Zeit auf dem Wasserbade mit Permanganat behandelt[1]), kaum angegriffen.

Bei der Bestimmung der Hydroxylzahl zeigen sie ebenfalls ein anormales Verhalten. Im Pikrotoxinin ist ein Sauerstoff als Hydroxyl nachweisbar, bei beiden Bromderivaten keines. In Übereinstimmung mit dem letzten Ergebnis geben die beiden Brom-pikrotoxininsäuren etwas mehr als zwei aktive Sauerstoffatome, eines als Hydroxyl, eines als Carboxyl. Dagegen zeigt die entbromte α-Pikrotoxininsäure sofort wieder Zahlen für zwei Hydroxyle und ein Carboxyl. Vielleicht handelt es sich hier ebenso wie bei den anderen Methoden zum Nachweis von Hydroxylgruppen um sterische Hinderungen. Das eingetretene Brom hindert die Hydroxyle an ihrer Reaktionsfähigkeit und schützt das Molekül gegen den Einfluß von verdünnten Alkalien und Permanganat.

Die von Angelico aufgestellten Formeln für das Pikrotoxinin und das Pikrotin geben für die Bildung der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Verbindungen keine Erklärung. Die Annahme einer Säureanhydridformation in den Körpern ist durch kein experimentelles Material gestützt. Läge eine solche vor, so wäre die Aufspaltung zu zweibasischen Säuren allerdings mittelst Alkalien möglich, diese könnten dann aber nicht um 2 Mol. Wasser reicher sein wie die Naturprodukte, sondern nur um 1 Mol. Namentlich sprechen gegen die Anhydridgruppierung die 1 Mol. Wasser mehr wie die Bitterstoffe enthaltenden einbasischen Säuren, die α-Pikrotoxininsäure und die β-Pikrotinsäure, welche durch Alkalien ein zweites Mol. Wasser anlagern und in die zweibasischen Säuren übergehen. Dabei steigt die Anzahl der aktiven Wasserstoffatome in den Derivaten des Pikro-

[1]) F. Angelico, Gazz. chim. ital. 39, I, 296 (1909).

Digitized by Google

toxinins von 1 auf 3 und 5, bei den Abkömmlingen des Pikrotins von 2 auf 4 und 6.

Durchaus willkürlich ist ferner die Verteilung der Hydroxylgruppen. Bei den Reaktionen, welche von Angelico und auch von Sielisch zur Aufklärung der Konstitution unternommen wurden, ist der Abbau durch stark saure Reagenzien eingeleitet worden und hat zu Produkten geführt, deren Sauerstoffgehalt bedeutend geringer ist als der des Ausgangsmaterials. Das von Angelico hauptsächlich zum Konstitutionsbeweis herangezogene Keton $C_{14}H_{16}O_3$ hat 3 Sauerstoffatome weniger als das Pikrotoxinin und 4 weniger als das Pikrotin. Es wird erst möglich sein, über die Anordnung und die Funktionen der eliminierten Sauerstoffatome etwas Positives zu sagen, wenn es gelungen ist, durch eine Reihe von Zwischenprodukten das Ausgangsmaterial mit dem Keton $C_{14}H_{16}O_3$ genetisch zu verbinden.

Ich halte es daher für verfrüht, auf Grund des bis jetzt bekannten Materials für das Pikrotoxinin und das Pikrotin Konstitutionsformeln zur Diskussion zu stellen.

Die im experimentellen Teil angeführten Drehungen sind, soweit nichts anderes bemerkt ist, in absolut alkoholischer Lösung ausgeführt. Als Indikator wurde für die Titrationen Phenolphthalein benutzt.

Experimenteller Teil.

Abspaltung von Aceton aus Pikrotoxinin und Pikrotin.

Pikrotoxinin.

I. 2,9 g Pikrotoxinin wurden mit 10prozentiger Kalilauge zum Sieden erhitzt. Die Hauptmenge des Acetons[1]) ist in den ersten 300 ccm des Destillats. Gesamtmenge 0,2 g.

[1]) Das Aceton wurde quantitativ nach der Methode von Messinger und Collischon Z. anal. Ch. 29, 562 (1890) bestimmt.

Digitized by Google

II. In eine siedende Lösung von 2,9 g Pikrotoxinin in 200 H_2O wurde $^n/_{10}$-Kalilauge eingetropft. Die Abspaltung von Aceton ist nachweisbar, kurz ehe die Menge des Kalihydrates 2 Mol. auf 1 Mol. Pikrotoxinin erreicht, und geht mit einem Überschuß von Kalihydrat zu Ende. Aceton 0,23 g.

III. Läßt man umgekehrt eine siedende Lösung von Pikrotoxinin in eine siedende Bariumhydroxydlösung von etwa 10 Proz. eintropfen, so läßt die Abspaltung von Aceton nach, nachdem das Pikrotoxinin vollkommen zugegeben ist. Aceton 0,287 auf 2,9 g Pikrotoxinin.

IV. Setzt man 2,9 g Pikrotoxinin zu einer Lösung von 4,5 g Bariumhydroxyd in 100 ccm Wasser und läßt 3 Tage in der Kälte stehen, so spaltet sich bei der Destillation 0,116 g Aceton ab.

Ber. für	Gef.			
1 Mol. Aceton	I	II	III	IV
0,58	0,29	0,23	0,29	0,116

Das Aceton wurde in den Destillaten angereichert und in das Semicarbazon übergeführt. Schmelzp. 187°.

0,0929 g gaben 28,75 ccm Stickgas bei 19° und 777 mm Druck.

	Ber. für $C_4H_9ON_3$	Gef.
N	36,6	36,4

Pikrotin.

I. 10 g Pikrotin und 20 g Barythydrat wurden mit etwa 400 ccm Wasser übergossen und unter Ersatz des verdampfenden Wassers abdestilliert. 500 ccm Destillat enthielten 0,725 g Aceton. Von den nächsten 1000 ccm wurden je 200 ccm zur quantitativen Bestimmung verwandt. Sie lieferten der Reihe nach 0,027, 0,016, 0,012, 0,009 und 0,006, zusammen also 0,795 g Aceton.

II. Ließ man eine siedende Pikrotinlösung in siedende Barytlösung (20 g Bariumhydroxyd auf 300 ccm Wasser) eintropfen, so wurden von 10 g Pikrotin 0,966 g Aceton abgespalten.

III. 10 g Pikrotin, 15 g Bariumhydroxyd und 300 ccm Wasser blieben 3 Tage in der Kälte stehen. Der Über-

Digitized by Google

schuß an Bariumhydroxyd wurde durch Kohlendioxyd gefällt und die Lösung der Destillation unterworfen. Es gingen 0,033 g Aceton über.

Ber. für 1 Mol. Aceton	Gef. I	II	III
1,87	0,795	0,966	0,033

Das Aceton wurde auch hier nach dem Anreichern als Semicarbazon isoliert. Schmelzp. 187°.

0,1694 g gaben 0,2556 CO_2 und 0,1180 H_2O.
0,1088 g „ 35,3 ccm Stickgas bei 23° und 756 mm Druck.

	Ber. für $C_4H_9ON_3$	Gef.
C	41,7	41,2
H	7,9	7,8
N	36,6	36,4

Überführung der β-Pikrotinsäure und des Pikrotins in die Pikrotindicarbonsäure.

Pikrotindicarbonsäure, $C_{15}H_{22}O_9$,
aus β-Pikrotinsäure, $C_{15}H_{20}O_8$.

1,5 g β-Pikrotinsäure werden mit Kalilauge neutralisiert und die neutrale Lösung mit derselben Menge Kalilauge, wie zur Neutralisation erforderlich war, auf dem Wasserbade zur Sirupkonsistenz eingeengt. Der Rückstand wird mit einer der Kalilauge entsprechenden Menge Salzsäure eingedampft und zur Befreiung vom Kaliumchlorid mit absolutem Alkohol ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Alkohols wird die gebildete Pikrotindicarbonsäure aus Essigester umkrystallisiert. Die Ausbeute an reiner Säure beträgt 1,4 g = 90 Proz. der Theorie. Der Zersetzungspunkt liegt ebenso wie der Zersetzungspunkt eines Gemisches mit der Dicarbonsäure aus Pikrotin bei 271°.

I. 0,2304 g verbrauchten 13,5 ccm $^n/_{10}$-Kalilauge.
0,1425 g gaben 0,2705 CO_2 und 0,0824 H_2O.
II. 0,2096 g „ 0,3988 CO_2 „ 0,1194 H_2O.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{15}H_{22}O_9$	Gef. I	II
2 Carboxyl	13,3	13,5	—
C	52,0	51,8	51,9
H	6,4	6,5	6,4

Spez. Drehung in abs. alkoholischer Lösung:
c = 2,559, l = 2 dcm, $\alpha_D = + 3^\circ 8'$, $[\alpha]_D^{17,5} = + 61^\circ 13'$.

Methylester der β-Pikrotinsäure, $C_{16}H_{22}O_8$.

Das im Vakuum bei 100° getrocknete Kaliumsalz der β-Pikrotinsäure wird mit der fünffachen Menge absoluten Methylalkohols übergossen und mit trocknem Salzsäuregas behandelt; das Kaliumchlorid wird abfiltriert, die alkoholische Lösung zur Trockne gebracht und mit etwa 10 ccm Wasser aufgenommen. Es bleiben 1,3 g Ester zurück, der, aus Wasser krystallisiert, den Schmelzp. 231° hat. Er ist löslich in Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, Wasser, Aceton, schwer in Benzol und Toluol.

I. 0,1414 g gaben 0,2892 CO_2 und 0,0847 H_2O.
II. 0,1391 g „ 0,2844 CO_2 „ 0,0795 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{22}O_8$	Gef. I	II
C	56,1	55,7	55,8
H	6,5	6,7	6,4

Pikrotindicarbonsäure, $C_{15}H_{22}O_9$, aus Pikrotin, $C_{15}H_{18}O_7$.

10 g Pikrotin werden mit 15 g Bariumhydroxyd in 300 g Wasser gelöst und nach dreitägigem Stehen zum Sieden erhitzt; die abgespaltene Acetonmenge beträgt in diesem Falle 0,033 g. Die alkalische Flüssigkeit wird in der Siedehitze durch Einleiten von Kohlendioxyd vom überschüssigen Baryt befreit und durch Filtrieren vom Bariumcarbonat getrennt; das Filtrat wird auf 500 ccm aufgefüllt und aus 10 ccm durch Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1832 $BaSO_4$ erhalten.

Aus der neutralen Lösung wird in der Siedehitze mit 69 ccm $^n/_1$-Schwefelsäure das Barium gefällt und nach dem Absaugen des Bariumsulfats die saure Flüssig-

Digitized by Google

keit zur Trockne gebracht. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem Krystallbrei, der nach scharfem Trocknen mit Essigester aufgenommen wird, um die Pikrotindicarbonsäure von Nebenprodukten zu befreien. Aus 10 g Pikrotin werden so 9,6 g der Säure gewonnen, die aus Essigester oder Aceton umkrystallisiert, denselben Zersetzungspunkt zeigt wie die aus der β-Pikrotinsäure bereitete. Der Mischzersetzungspunkt liegt ebenfalls bei 271°. Die Pikrotindicarbonsäure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, löslich in Essigester, Aceton, so gut wie unlöslich in Benzol, Chloroform und Äther. Sie ist beständig gegen ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung in der Wärme, zeigt in Wasser und Alkohol eine verschiedene spez. Drehung und wird von Permanganat in alkalischer Lösung in der Wärme oxydiert.

Spez. Drehung in wäßriger Lösung:
$c = 2{,}498$, $l = 2$ dcm, $\alpha_D = +1° 51'$, $[\alpha]_D^{17,5} = +37° 2'$;
in absolut alkoholischer Lösung:
$c = 2{,}478$, $l = 2$ dcm, $\alpha_D = +3° 4$, $[\alpha]_D^{17,5} = +61° 53'$.

I. 0,2647 g verbrauchten 15,7 ccm $^n/_{10}$-Kalilauge.
II. 0,3249 g „ 19,2 ccm $^n/_{10}$- „ .

Ber. für $C_{15}H_{22}O_9$ (zweibasisch)		Gef. I	Gef. II
15,3	18,8	15,7	19,2

I. 0,1524 g gaben 0,2881 CO_2 und 0,0890 H_2O.
II. 0,1735 g „ 0,3281 CO_2 „ 0,1008 H_2O.

	Ber für $C_{15}H_{22}O_9$	Gef. I	Gef. II
C	52,0	51,6	51,6
H	6,4	6,5	6,5

Silbersalz der Pikrotindicarbonsäure, $C_{15}H_{20}O_9Ag_2$.

Pikrotindicarbonsäure gibt, in neutraler Lösung mit einer äquivalenten Menge Silbernitrat versetzt, ein aus Wasser krystallisierendes Silbersalz. Zur Analyse wurde es im Vakuum bei 100° getrocknet.

I. 0,1784 g gaben 0,2117 CO_2, 0,0594 H_2O und 0,0690 Ag.
II. 0,1582 g „ 0,1863 CO_2, 0,0539 H_2O „ 0,0616 Ag.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{15}H_{20}O_9Ag_2$	Gef. I	Gef. II
C	32,1	32,4	32,1
H	3,6	3,7	3,8
Ag	38,5	38,7	38,9

α-Pikrotinsäure, $C_{15}H_{20}O_8$.

15 g Pikrotin werden mit 500 ccm einer 1prozentigen Salzsäure 36 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Einengen auf etwa 100 ccm krystallisieren 1,5 g = 10 Proz. Pikrotin unverändert aus. Das Pikrotin wird abgesaugt, die salzsaure Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und mit 50 ccm Essigester aufgenommen. Es bleiben ungelöst 11,4 g α-Pikrotinsäure = 76 Proz. des angewandten Pikrotins mit dem Zersetzungspunkt 243°, der nach einmaliger Krystallisation aus Essigester auf 258° steigt.

0,5405 g verbrauchten 16,2 ccm $^n/_{10}$-Kalilauge.

Ber. für $C_{15}H_{20}O_8$	Gef.
16,4	16,2

Spez. Drehung:
c = 1,259, l = 2 dcm, $\alpha_D = +1^\circ 48'$, $[\alpha]_D^{17,5} = +71^\circ 29'$.

I. 0,1584 g gaben 0,3185 CO_2 und 0,0886 H_2O.
II. 0,1698 g „ 0,3393 CO_2 „ 0,0964 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{20}O_8$	Gef. I	Gef. II
C	54,8	54,8	54,5
H	6,1	6,3	6,4

Der zum Vergleich dargestellte Äthylester hatte den Schmelzp. 199° und zeigte mit reinem Äthylester der α-Pikrotinsäure anderen Herkommens keine Schmelzpunktsdepression.

Zerlegung der α-Pikrotinsäure durch Erhitzen über den Schmelzpunkt.

10 g α-Pikrotinsäure werden in einem Fraktionierkolben im Vakuum erhitzt. Bei etwa 250° (Außentemperatur des Bades) schmilzt die Masse und schäumt lebhaft auf. Im Halse des Kolbens finden sich geringe Mengen eines

Digitized by Google

aus feinen Nädelchen bestehenden Sublimats, in der mit Eis–Kochsalz gekühlten Vorlage wenig Wasser, das saure Reaktion zeigt. Das Aufschäumen läßt nach einiger Zeit nach und im Kolben bleibt eine zähe, hellgelbe Masse, welche mit derben Krystallen durchsetzt ist. Das Reaktionsprodukt wird mit Alkohol aufgeschlemmt und das Unlösliche abgesaugt. Es beträgt 5,3 g. Nach dem Verdunsten des Alkohols wird der Trockenrückstand in verdünnter, etwa $^n/_{10}$-Kalilauge aufgenommen, wobei noch 0,5 g ungelöst bleiben, die identisch sind mit dem ersten Produkt und nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Zersetzungsp. 339° haben. Es ist das früher beschriebene Pikrotinlacton und zeigt, gemischt mit Präparaten früherer Darstellungen, keine Depression des Zersetzungspunktes. Ausbeute 58 Proz. des Ausgangsmaterials.

Die schwach alkalische, wäßrige Lösung wird ausgeäthert. Vom Äther werden geringe Mengen öliger Produkte gelöst. Darauf wird die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und von neuem ausgeäthert. In den Äther gehen 3,1 g Pikrotoxinsäure, $C_{15}H_{18}O_7$, vom Schmelzp. 230—231°. Ausbeute etwa 30 Proz. der angewandten α-Pikrotinsäure.

Das *Pikrotinlacton* ist ein gegen chemische Eingriffe äußerst beständiger Körper. Es wird weder von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung bei Wasserbadtemperatur angegriffen, noch von verdünnter und konz. Salpetersäure in der Siedehitze. Versuche, es mit Chromsäure in Eisessig zu oxydieren oder es mit einem Gemisch von konz. Schwefel- und Salpetersäure zu nitrieren, verliefen negativ. Beim Erhitzen mit 20 prozentiger Kalilauge spaltet es bei 125° Aceton ab.

0,5206 g des Lactons, mit 20,0 ccm $^n/_{10}$-Kalilauge auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, brauchten 3,7 ccm $^n/_{10}$-Schwefelsäure zur Neutralisation.

Ber. für $C_{15}H_{18}O_7$ (einbasisch)	Gef.
16,8	16,3

0,2032 g gaben 0,4306 CO_2 und 0,1098 H_2O.
0,1642 g „ 0,3485 CO_2 „ 0,0896 H_2O.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{15}H_{18}O_7$	Gef.	
C	58,0	57,8	57,9
H	5,9	6,0	6,1

Die Säure $C_{15}H_{18}O_7$ ist identisch mit der unten beschriebenen *Pikrotoxinsäure*. Sie zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse und denselben Schmelzpunkt.

0,1742 g verloren im Vakuum bei 100° 0,0179 g.
0,2845 g „ „ „ „ 100° 0,0294 g.

	Ber. für $C_{15}H_{18}O_7 + 2H_2O$	Gef.	
H_2O	10,4	10,3	10,3

0,2306 g (entwässert) verbrauchten 7,2 ccm $^n/_{10}$-Kalilauge.

Ber. für $C_{15}H_{18}O_7$	Gef.
7,4	7,2

Spez. Drehung:
c = 1,726, l = 2 dcm, $\alpha_D = + 2°48'$, $[\alpha]_D^{17,5} = + 81°7'$.

0,1471 g (lufttrocken) gaben 0,2802 CO_2 und 0,0878 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{18}O_7 \cdot 2H_2O$	Gef.
C	52,0	52,0
H	6,4	6,7

0,1360 g (entwässert) gaben 0,2897 CO_2 und 0,0756 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{18}O_7$	Gef.
C	58,0	58,1
H	5,9	6,2

Sie wurde, um sie mit der aus dem Pikrotoxinin direkt dargestellten Säure zu vergleichen, über das Silbersalz in den Methyl- und Äthylester übergeführt.

Silbersalz, $C_{15}H_{17}O_7Ag + 2H_2O$.

0,1972 g (lufttrocken) gaben 0,2855 CO_2, 0,0883 H_2O u. 0,0467 Ag.
0,3073 g verloren im Vakuum bei 100° 0,0255 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{17}O_7Ag \cdot 2H_2O$	Gef.
C	39,7	39,5
H	4,7	5,0
Ag	23,8	23,7
H_2O	8,9	8,3

0,2816 g (entwässert) gaben 0,4420 CO_2, 0,1040 H_2O u. 0,0733 Ag.

	Ber. für $C_{15}H_{17}O_7Ag$	Gef.
C	43,2	42,8
H	4,1	4,1
Ag	25,9	26,0

Digitized by Google

Der *Methylester* hatte den Schmelzp. 171,5°. Er wurde für die angegebenen Bestimmungen bei 100° im Vakuum getrocknet.

Spez. Drehung:
c = 5,102, l = 2 dcm, α_D = + 8° 56′, $[\alpha]_D^{17,5}$ = + 87° 35′.

0,1439 g gaben 0,3087 CO_2 und 0,0832 H_2O.
0,1585 g „ 0,3442 CO_2 „ 0,0906 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{20}O_7$	Gef.	
C	59,2	58,5	59,2
H	6,2	6,5	6,4

Der *Äthylester* hatte den Schmelzp. 143,5°. Beim Umkrystallisieren aus Wasser schmilzt er bei etwa 80° und erstarrt beim Erkalten. Er kann aus Wasser gut krystallisiert werden, wenn man vermeidet, die Temperatur während des Lösens höher wie auf 60° steigen zu lassen.

Spez. Drehung:
c = 3,036, l = 2 dcm, α_D = + 4° 58′, $[\alpha]_D^{17,5}$ = + 81° 48′.

0,1740 g (entwässert) gaben 0,3822 CO_2 und 0,1086 H_2O.
0,1810 g „ „ 0,3977 CO_2 „ 0,1122 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{22}O_7$	Gef.	
C	60,3	59,9	59,9
H	6,6	7,0	6,9

Pikrotoxinsäure, $C_{15}H_{18}O_7 + 2H_2O$.

20 g Pikrotoxinin werden mit 1000 ccm einprozentiger Schwefelsäure unter Rückfluß 24 Stunden gekocht, mit Kalilauge annähernd neutralisiert und auf 300 ccm eingedampft. Es scheiden sich bei starkem Abkühlen 2 g Pikrotoxinin unverändert wieder aus. Nach dem Absaugen des Ausgangsmaterials wird die Flüssigkeit mit Schwefelsäure stark angesäuert, wodurch der größere Teil der Pikrotoxinsäure, 7,3 g, auskrystallisiert. Der Rest, 6,1 g, wird der sauren Flüssigkeit durch Ausäthern entzogen. Die Ausbeute an Pikrotoxinsäure beträgt 67 Proz. des Ausgangsmaterials. Die Säure ist sehr leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, löslich in Aceton, Essigester, Wasser, so gut wie unlös-

Digitized by Google

lich in Benzol, Ligroin und Chloroform. Aus Wasser krystallisiert sie mit 2 Mol. Krystallwasser in derben Nadeln und schmilzt wasserfrei bei 230—231°. Sie entfärbt Brom in Eisessig, alkalische Permanganatlösung in der Kälte, ist in der Wärme beständig gegen ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung.

0,7677 g verloren im Vakuum bei 100° 0,0808 g.

	Ber. für $C_{15}H_{18}O_7 + 2H_2O$	Gef.
H_2O	10,4	10,5

0,8432 g entw. Säure verbrauchten 27,3 ccm $^n/_{10}$-Kalilauge.
0,8648 g „ „ „ 28,2 ccm $^n/_{10}$-Kalilauge.

Ber. für $C_{15}H_{18}O_7$ (einbasisch)		Gef.	
I	II	I	II
27,2	27,9	27,3	28,2

Spez. Drehung:
c = 4,226, l = 2 dcm, $\alpha_D = + 6° 45'$, $[\alpha]_D^{17,5} = + 79° 52'$.

0,1812 g (lufttrocken) gaben 0,3460 CO_2 und 0,1085 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{18}O_7 + 2H_2O$	Gef.
C	52,0	52,1
H	6,4	6,7

I. 0,1707 g ergaben, in 21,53 g Eisessig (K = 39) gelöst, eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,108°; II. 0,3921 g = 0,236°; III. 0,6131 g = 0,381°.

0,1588 g (entwässert) gaben 0,3370 CO_2 und 0,0860 H_2O.
0,1454 g „ „ 0,3109 CO_2 „ 0,0809 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{18}O_7$	Gef. I	Gef. II	Gef. III
M	310	286	301	292
C	58,0		57,9	58,3
H	5,9		6,1	6,2

Silbersalz der Pikrotoxinsäure, $C_{15}H_{17}O_7Ag + 2H_2O$.

3 g Pikrotoxinsäure werden mit Natronlauge neutralisiert und auf dem Wasserbade auf etwa 5 ccm eingedampft. In der konz. Lösung werden 1,7 g Silbernitrat aufgelöst. Dabei erstarrt die Lösung zu einer festen Masse feiner Krystalle. Arbeitet man in verdünnter Lösung, so scheidet sich das Silbersalz nicht krystallinisch ab, selbst wenn man stark einengt. Am

Digitized by Google

schönsten wird es erhalten, wenn die verdünnte neutrale Lösung, etwa 1:10, mit fertigem Silbersalz angeimpft wird. Es krystallisiert dann in derben, gut ausgebildeten Prismen mit 2 Mol. Krystallwasser.

0,1976 g (lufttrocken) gaben 0,2839 CO_2, 0,0899 H_2O und 0,0467 Ag.

0,5011 g verloren im Vakuum bei 100° 0,0398 g.
0,4419 g „ „ „ „ 100° 0,0350 g.

	Ber. für $C_{15}H_{17}O_7Ag + 2H_2O$	Gef.	
C	39,7	39,2	
H	4,7	5,1	
Ag	23,8	23,6	
H_2O	8,0	7,9	7,9

0,2226 g (entwässert) gaben 0,3509 CO_2, 0,0837 H_2O und 0,0578 Ag.

	Ber. für $C_{15}H_{17}O_7Ag$	Gef.
C	43,2	43,0
H	4,1	4,2
Ag	25,9	26,0

Methylester der Pikrotoxinsäure, $C_{16}H_{20}O_7$.

Das im Vakuum bei 100° entwässerte Silbersalz der Pikrotoxinsäure wird in absolutem Methylalkohol gelöst und mit einem Überschuß von Jodmethyl auf dem Wasserbade kurze Zeit am Rückflußkühler erwärmt. Die Lösung wird nach dem Erkalten vom Jodsilber abfiltriert und zur Trockne gebracht, der Rückstand mit einer verdünnten Natriumcarbonatlösung aufgenommen, der gebildete Ester abgesaugt und aus Wasser umkrystallisiert. Er ist leicht löslich in Aceton, Methyl-, Äthylalkohol, Chloroform, löslich in Wasser, Essigester und Benzol und krystallisierte aus den letzten dreien. Schmelzp. 171,5°. Aus Wasser krystallisiert, enthält er etwa 1,5—1,8 Krystallwasser, das bei dem für die Drehung und die Analysen verwandten Material durch Trocknen im Vakuum bei 100° entfernt wurde.

Spez. Drehung:

$c = 4{,}966$, $l = 2$ dcm, $\alpha_D = +8°\,42'$, $[\alpha]_D^{17{,}5} = +87°\,36'$.

Digitized by Google

0,1429 g gaben 0,3096 CO_2 und 0,0845 H_2O.
0,1620 g „ 0,3537 CO_2 „ 0,0951 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{20}O_7$	Gef.	
C	59,2	59,1	59,6
H	6,2	6,6	6,6

Äthylester der Pikrotoxinsäure, $C_{17}H_{22}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$.

Zur Darstellung des Äthylesters wird in der gleichen Weise verfahren wie beim Methylester. Die Eigenschaften sind die gleichen wie bei diesem. Schmelzp. 143,5°.

Spez. Drehung:
$c = 5{,}255$, $l = 2$ dcm, $\alpha_D = +8°32'$, $[\alpha]_D^{17,5} = +81°12'$.

0,1361 g (lufttrocken) gaben 0,2916 CO_2 und 0,0836 H_2O.
0,1680 g verloren im Vakuum bei 100° 0,0046 g.

	Ber. für $C_{17}H_{22}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$	Gef.
C	58,8	58,4
H	6,7	6,9
H_2O	2,6	2,7

0,1634 g (entwässert) gaben 0,3615 CO_2 und 0,0995 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{22}O_7$	Gef.
C	60,3	60,3
H	6,6	6,8

Spaltung des Pikrotoxinins mit alkoholischem Kali.

Da die Spaltung des Pikrotoxinins mit Kaliummethylat und -äthylat zu denselben Körpern führt wie die Einwirkung von Kaliumhydroxyd in den Alkoholen, beschränke ich mich darauf, nur die letzten Reaktionen zu beschreiben.

Pikrotoxinin in methylalkoholischer Kalilauge.

In eine Lösung von 2,28 g Kaliumhydroxyd (entsprechend 81 ccm $^n/_2$-Salzsäure) in etwa 200 g Methylalkohol werden 12,5 g Pikrotoxinin eingetragen. Der Körper löst sich unter schwacher Erwärmung auf. Nach dem Verdunsten des Alkohols im Vakuum hinterbleibt eine amorphe, stark alkalische Masse, welche in etwa 100 ccm Wasser aufgenommen und mit $^n/_2$-Salzsäure neu-

Digitized by Google

tralisiert wird. Es werden 56,5 ccm $^n/_2$-Salzsäure verbraucht.

Kurz nach der Neutralisation beginnt ein neutraler Körper, der Methylester der Pikrotoxinsäure $C_{16}H_{20}O_7$, auszukrystallisieren. Nach kurzem Stehen wird abgesaugt und der Rest durch permanentes Ausäthern gewonnen. Die Ausbeute beträgt 10,2 g gleich 81 Proz. des Ausgangsmaterials. Darauf wird die neutrale Lösung mit Salzsäure im Überschuß versetzt und durch anhaltendes Ausäthern der Halbester der Pikrotoxinindicarbonsäure, $C_{16}H_{22}O_8$, erhalten. Es wurden gewogen 3,5 g gleich 28 Proz. des angewandten Pikrotoxinins.

Methylester der Pikrotoxinsäure, $C_{16}H_{20}O_7$.

Der Ester $C_{16}H_{20}O_7$ hatte dieselben Löslichkeitsverhältnisse, dieselbe spez. Drehung, denselben Schmelzp. 171,5° wie der aus der Pikrotoxinsäure über das Silbersalz dargestellte Methylester, zeigte, gemischt mit diesem keine Schmelzpunktsdepression. Er wurde aus Wasser umkrystallisiert.

Spez. Drehung:
$c = 4{,}903$, $l = 2$ dcm, $\alpha_D = +8°\,35'$, $[\alpha]_D^{17,5} = +87°\,32'$.

0,7585 g verloren, im Vakuum bei 100° getrocknet, 0,0138 g = 1,8 Proz.

0,1569 g (entwässert) gaben 0,3401 CO_2 und 0,0913 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{20}O_7$	Gef.
C	59,2	59,1
H	6,2	6,5

Der Ester wurde auf dem Wasserbade mit etwas mehr wie der äquivalenten Menge $^n/_{10}$-Kalilauge eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und mit Schwefelsäure angesäuert. Die Pikrotoxinsäure, $C_{15}H_{18}O_7$, scheidet sich dabei in Nadeln ab, welche wasserfrei bei 231° schmelzen.

0,1620 g (lufttrocken) gaben 0,3092 CO_2 und 0,0988 H_2O.
0,6292 g verloren im Vakuum bei 100° 0,0652 g.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{15}H_{18}O_7 + 2H_2O$	Gef.
C	52,0	52,1
H	6,4	6,8
H_2O	10,4	10,4

0,1345 g (entwässert) gaben 0,2875 CO_2 und 0,0749 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{18}O_7$	Gef.
C	58,0	58,3
H	5,9	6,2

Monomethylester der Pikrotoxinindicarbonsäure, $C_{16}H_{22}O_8$.

Der Halbester der Pikrotoxinindicarbonsäure $C_{16}H_{22}O_8$ zersetzt sich bei 183° und krystallisiert aus Wasser in derben Prismen mit einem Molekül Krystallwasser, nimmt in wäßriger und Eisessig-Lösung Brom auf, entfärbt in Natriumcarbonatlösung Kaliumpermanganat, reduziert weder ammoniakalische Silberlösung, noch Fehlingsche Lösung. Er ist leicht löslich in Methylalkohol, in Alkohol, Aceton, Eisessig, löslich in Wasser, Essigester und Äther.

Spez. Drehung:
c = 4,335, l = 2 dcm, $\alpha_D = +3° 28'$, $[\alpha]_D^{11,5} = +39° 59'$.

0,3936 g verbrauchten 10,9 ccm $^n/_{10}$-Kalilauge.

Ber. für $C_{16}H_{22}O_8 + H_2O$	Gef.
10,9	10,9

0,1754 g (lufttrocken) gaben 0,3414 CO_2 und 0,1118 H_2O.
0,4660 g verloren im Vakuum bei 100° 0,0234 g.
0,1739 g verloren im Vakuum bei 100° 0,0086 g.

	Ber. für $C_{16}H_{22}O_8 + H_2O$	Gef.
C	53,3	53,1
H	6,7	7,1
H_2O	5,0	5,0 4,9

0,1653 g (entwässert) gaben 0,3396 CO_2 und 0,0988 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{22}O_8$	Gef.
C	56,1	56,0
H	6,5	6,7

Dimethylester der Pikrotoxinindicarbonsäure, $C_{17}H_{24}O_8$.

Zur Herstellung des neutralen Esters wird eine neutrale Lösung des sauren Esters mit der äquivalenten

Digitized by Google

Menge Silbernitrat in Wasser gelöst, im Vakuum zur Trockne gebracht, dann bei 100° getrocknet und mit absolutem Methylalkohol und Jodmethyl kurze Zeit erwärmt. Nachdem das Jodsilber abfiltriert ist, wird der Alkohol verdunstet, der Rückstand mit wenig Wasser und Natriumcarbonatlösung aufgenommen, der dabei ungelöst bleibende Ester abgesaugt und aus Wasser umkrystallisiert. Er ist identisch mit dem neutralen Dimethylester der aus dem Pikrotoxinin dargestellten Dicarbonsäure. Der Schmelzp. liegt bei 188°, ebenso wie der Schmelzpunkt eines Gemisches der beiden.

Spez. Drehung:
$c = 1{,}536$, $l = 2$ dcm, $\alpha_D = +1°\,1'$, $[\alpha]_D^{17,5} = +33°\,6'$.

0,1412 g gaben 0,2944 CO_2 und 0,0903 H_2O.
0,1281 g „ 0,2664 CO_2 „ 0,0788 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{24}O_8$	Gef.	
C	57,3	56,9	56,7
H	6,8	7,2	6,9

Pikrotoxinin in äthylalkoholischer Kalilauge.

Wird das Pikrotoxinin mit äthylalkoholischer Kalilauge aufgespalten, so muß man das Pikrotoxinin in die gut gekühlte Lauge eintragen, da durch die Reaktionswärme namentlich der Halbester der Dicarbonsäure zersetzt wird und die Ausbeute an diesem Punkt zurückgeht. An Stelle der Methylester entstehen in diesem Falle die Äthylester. Die Aufarbeitung wird in gleicher Weise durchgeführt wie bei der Anwendung von Methylalkohol als Lösungsmittel.

Die Ausbeute an dem Äthylester der Pikrotoxinsäure beträgt etwa 78 Proz., an Dicarbonsäuremonoäthylester etwa 30 Proz.

Äthylester der Pikrotoxinsäure, $C_{17}H_{22}O_7$.

Der Ester $C_{17}H_{22}O_7$ schmilzt bei 143,5°, ist sehr leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Essigester und krystallisiert aus Benzol oder Toluol in äußerst

Digitized by Google

feinen Nadeln, er schmilzt in siedendem Wasser und krystallisiert aus Wasser mit $^1/_2$ Mol. Krystallwasser.

Spez. Drehung:
$c = 5{,}132$, $l = 2$ dcm, $\alpha_D = +8^\circ 18'$, $[\alpha]_D^{17,5} = +80^\circ 52'$.

0,1593 g (lufttrocken) gaben 3437 CO_2 und 0,1004 H_2O.
0,5177 g verloren im Vakuum bei 100° 0,0142.

	Ber. für $C_{17}H_{22}O_7 \cdot \frac{1}{2} H_2O$	Gef.
C	58,8	58,8
H	6,7	7,1
H_2O	2,6	2,7

0,1512 g (entwässert) gaben 0,3332 CO_2 und 0,0895 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{22}O_7$	Gef.
C	60,3	60,1
H	6,6	6,6

Durch Verseifen mit wäßriger Kalilauge wird aus dem Ester die Pikrotoxinsäure $C_{15}H_{18}O_7$ vom Schmelzp. 231° gebildet.

0,1387 g (lufttrocken) gaben 0,2647 CO_2 und 0,0836 H_2O.
0,2876 g verloren im Vakuum bei 100° 0,0292 g.

	Ber. für $C_{15}H_{18}O_7 \cdot 2H_2O$	Gef.
C	52,0	52,1
H	6,4	6,7
H_2O	10,4	10,2

0,1339 g (entwässert) gaben 0,2853 CO_2 und 0,0735 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{18}O_7$	Gef.
C	58,0	58,1
H	5,9	6,1

Monoäthylester der Pikrotoxinindicarbonsäure, $C_{17}H_{24}O_8$.

Der Monoäthylester der Pikrotoxinindicarbonsäure krystallisiert aus Wasser mit $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser, aus Essigester mit 1 Mol. Krystallessigester und schmilzt unter Zersetzung bei 161°.

Spez. Drehung:
$c = 4{,}479$, $l = 2$ dcm, $\alpha_D = +3^\circ 34'$, $[\alpha]_D^{17,5} = +39^\circ 49'$.

Aus Eisessig krystallisiert, ergab der Ester:

0,1608 g (lufttrocken) gaben 0,3338 CO_2 und 0,1018 H_2O.
0,1893 g „ „ 0,3915 CO_2 „ 0,1198 H_2O.

Digitized by Google

Ber. für $C_{17}H_{24}O_8 + CH_3COOC_2H_5$	Gef.	
C 56,7	56,6	56,4
H 7,3	7,1	7,1

Aus Wasser krystallisiert:

0,3119 g verbrauchten, entwässert, 8,7 ccm $^n/_{10}$-Kalilauge.

Ber. für $C_{17}H_{24}O_8$	Gef.
8,8	8,7

0,1291 g (lufttrocken) gaben 0,2509 CO_2 und 0,0846 H_2O.
0,1615 g verloren im Vakuum bei 100° 0,0114 g.
0,1749 g verloren im Vakuum bei 100° 0,0122 g.

Ber. für $C_{17}H_{24}O_8 . 1\frac{1}{2}H_2O$	Gef.	
C 53,2	53,0	
H 7,1	7,3	
H_2O 7,1	7,1	7,0

0,1627 g (entwässert) gaben 0,3396 CO_2 und 0,0987 H_2O.

Ber. für $C_{17}H_{24}O_8$	Gef.
C 57,3	56,9
H 6,8	6,8

Diäthylester der Pikrotoxinindicarbonsäure, $C_{19}H_{28}O_8$.

Der Diäthylester wird aus dem Monoäthylester in derselben Weise dargestellt, wie der Dimethylester aus dem Monomethylester. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie beim Dimethylester. Er schmilzt bei 132°.

Spez. Drehung:
c = 1,259, l = 2 dcm, $\alpha_D = +56'$, $[\alpha]_D^{17,5} = +37°4'$.

0,1237 g gaben 0,2711 CO_2 und 0,0855 H_2O.
0,1592 g „ 0,3462 CO_2 „ 0,1110 H_2O.

Ber. für $C_{17}H_{28}O_8$	Gef.	
C 59,3	59,8	59,3
H 7,3	7,7	7,8

Einwirkung verdünnter Kalilauge auf Pikrotoxinin, $C_{15}H_{16}O_6$, *und auf die α-Pikrotoxininsäure,* $C_{15}H_{18}O_7$.

1,5686 g Pikrotoxinin verbrauchten, sofort nach der Lösung in überschüssiger $^n/_{10}$-Natronlauge mit $^n/_{10}$-Schwefelsäure zurücktitriert, 67,1 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge, 1,0660 g, etwa 10 Minuten nach der Lösung zurücktitriert, 50,45 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

Ber. für $C_{15}H_{16}O_6$ einbasisch		Gef.	
I	II	I	II
53,7	36,5	67,1	50,45

Digitized by Google

2,92 g verbrauchten, in 200 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge gelöst, nach 3 Tagen zum Zurücktitrieren 1,3 ccm $^n/_{10}$-Schwefelsäure, 8,7 g, ebenso mit 600 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge behandelt, verbrauchten zum Zurücktitrieren 12 ccm $^n/_{10}$-Schwefelsäure.

Ber. für $C_{15}H_{16}O_6$ zweibasisch		Gef.	
I	II	I	II
200	596	198,7	588

Pikrotoxinindicarbonsäure aus Pikrotoxinin.

Die Ausbeute an Dicarbonsäure bei der Spaltung des Pikrotoxinins mit wäßrigen Alkalien beträgt nur etwa 15—20 Proz. Zu ihrer Darstellung werden 8 g Pikrotoxinin mit 56,7 ccm $^n/_1$-Kalilauge zur Lösung gebracht und die alkalische Lösung nach 4 Tagen mit Schwefelsäure neutralisiert. Es werden verbraucht 1,4 ccm $^n/_1$-Schwefelsäure. Von dem Pikrotoxinin sind demnach abgesättigt 55,3 ccm $^n/_1$-Kalilauge, während sich berechnen (zweibasisch) 54,8 ccm. Es werden dann außerdem 55,3 ccm $^n/_1$-Schwefelsäure zugegeben, um die organischen Säuren in Freiheit zu setzen. Man dunstet im Vakuum ein, löst durch Aufnehmen des Rückstandes mit absolutem Alkohol die organischen Bestandteile, filtriert vom Kaliumsulfat ab und bringt die alkoholische Lösung im Vakuum zur Trockne. Übergießt man diesen Rückstand mit absolutem Äther, so wird die Pikrotoxinindicarbonsäure, welche darin sehr schwer löslich ist, in einer Ausbeute von 1,2 g erhalten. Für die Analysen und die Titration wird sie aus Essigester, für die Drehung aus Wasser umkrystallisiert. Sie zersetzt sich bei 163°.

Spez. Drehung (lufttrocken):

$c = 1{,}272$, $l = 2$ dcm, $\alpha_D = +48'$, $[\alpha]_D^{17{,}5} = +31°\,27'$.

0,4435 g (lufttrocken) verbrauchten 21,7 ccm $^n/_{10}$-Kalilauge.

Ber. für $C_{15}H_{20}O_6 + CH_3COOC_2H_5$	Gef.
21,4	21,7

0,1351 g (lufttrocken) gaben 0,2684 CO_2 und 0,0856 H_2O.

0,1799 g verloren im Vakuum bei 80° 0,0357 g Essigester.

Ber. für $C_{15}H_{20}O_6 + CH_3COOC_2H_5$		Gef.
C	54,8	54,2
H	6,8	7,1
$CH_3COOC_2H_5$	21,2	19,8

Digitized by Google

0,1542 g (vakuumtrocken) gaben 0,3121 CO_2 und 0,0898 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{20}O_8$	Gef.
C	54,8	55,2
H	6,1	6,5

Pikrotoxinindicarbonsäure, $C_{15}H_{20}O_8$, *aus der α-Pikrotoxininsäure*, $C_{15}H_{18}O_7$.

5 g α-Pikrotoxininsäure werden in etwa 20 ccm einer Kalilauge gelöst, die 746 ccm $^n/_{10}$-Kalilauge entspricht, die Flüssigkeit erwärmt sich beim Lösen der Säure etwas und wird mit 2 n-Salzsäure bis zur Neutralisation titriert. Es werden dazu verbraucht 21,4 ccm 2 n-Salzsäure, so daß von den 5 g α-Pikrotoxininsäure 318 ccm $^n/_{10}$-Kalilauge verbraucht sind, während sich für eine zweibasische Säure 308 ccm $^n/_{10}$-Kalilauge berechnen. Die neutrale Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure angesäuert und permanent ausgeäthert. Zuerst gehen nicht krystallisierende Produkte in den Äther, während zum Schluß die sehr schwer in Äther lösliche Pikrotoxinindicarbonsäure gelöst wird. Die Ausbeute beträgt etwa 2,0 g, also etwa 40 Proz. des Ausgangsmaterials. Sie zersetzt sich bei 163°, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Methylalkohol, löslich in Essigester, sehr schwer in Äther und kann aus Wasser oder Essigester krystallisiert werden. Sie gibt mit der aus Pikrotoxinin dargestellten Dicarbonsäure keine Depression des Zersetzungspunktes und ist auch in optischer Hinsicht identisch mit dieser. Sie reduziert weder ammoniakalische Silberlösung noch Fehlingsche Lösung. Aus Wasser krystallisiert sie mit 6 Mol. Krystallwasser, aus Essigester mit 1 Mol. Krystallessigester.

Spez. Drehung (lufttrocken):
$c = 1{,}846$, $l = 2$ dcm, $\alpha_D = +1°9'$, $[\alpha]_D^{17,5} = +31°9'$.

0,1895 g (lufttrocken) verbrauchten 8,9 ccm $^n/_{10}$-Kalilauge.

Ber. für $C_{15}H_{20}O_8 + 6H_2O$	Gef.
8,7	8,9

0,1546 g (lufttrocken) gaben 0,2372 CO_2 und 0,1004 H_2O.
0,1560 g verloren im Vakuum bei 80° 0,0373 g.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{15}H_{20}O_8 + 6H_2O$	Gef.
C	41,3	41,8
H	7,4	7,3
H_2O	24,8	23,9

0,1187 g (entwässert) gaben 0,2383 CO_2 und 0,0683 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{20}O_8$	Gef.
C	54,8	54,8
H	6,1	6,4

Silbersalz der Pikrotoxinindicarbonsäure, $C_{15}H_{18}O_8Ag_2$.

Zur Herstellung des Silbersalzes wird die neutrale Lösung der Pikrotoxinindicarbonsäure mit einer äquivalenten Menge Silbernitrat, in Wasser gelöst, versetzt und mit Alkohol gefällt. Das ausgeschiedene Silbersalz wird zur Analyse im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,1873 g gaben 0,2278 CO_2, 0,0612 H_2O und 0,0739 Ag.
0,2044 g „ 0,2500 CO_2, 0,0670 H_2O „ 0,0801 Ag.

	Ber. für $C_{15}H_{18}O_8Ag_2$	Gef.	
C	33,2	33,2	33,4
H	3,4	3,7	3,7
Ag	39,8	39,5	39,2

Dimethylester der Pikrotoxinindicarbonsäure, $C_{17}H_{24}O_8$.

Das im Vakuum bei 100° getrocknete Silbersalz der Pikrotoxinindibarbonsäure wird mit absolutem Methylalkohol übergossen und mit etwas überschüssigem Jodmethyl kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, nach dem Erkalten wird das Jodsilber abfiltriert und die alkoholische Lösung zur Trockne gebracht, mit wenig Wasser und Natriumcarbonatlösung aufgenommen und der ungelöste Ester abgesaugt. Einmal aus Wasser krystallisiert, zeigt er den Schmelzp. 188°. Er ist sehr leicht löslich in Alkohol und Methylalkohol.

Spez. Drehung:
c = 1,749, l = 2 dcm, $[\alpha]_D = +1°12'$, $[\alpha]_D^{17,5} = +34°$.

0,1191 g gaben 0,2490 CO_2 und 0,0738 H_2O.
0,1537 g „ 0,3217 CO_2 „ 0,0964 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{24}O_8$	Gef.	
C	57,3	57,0	57,1
H	6,8	6,9	7,0

Digitized by Google

Digitized by Google

Bestimmung der aktiven Wasserstoffatome in den Substanzen.

Die Verbindungen wurden sorgfältig bei 100° im Vakuum getrocknet.

Verbindung	Formel	Substanz	ccm CH_4 bei 0° 760 mm	Proz. an aktivem Wasserstoff	Anzahl der aktiven Wasserstoffatome im Mol
Pikrotin	$C_{15}H_{18}O_7$	0,1879	28,7	0,685	2,1
		0,0982	14,3	0,654	2,0
β-Pikrotinsäure . .	$C_{15}H_{20}O_8$	0,1254	37,9	1,358	4,4
Pikrotindicarbonsäure	$C_{15}H_{22}O_9$	0,1252	50,7	1,818	6,3
α-Pikrotinsäure . .	$C_{15}H_{20}O_8$	0,1256	36,4	1,3	4,3
Pikrotinlacton . .	$C_{15}H_{18}O_7$	0,2198	43,7	1,89	2,8
Pikrotoxinsäure . .	$C_{15}H_{18}O_7$	0,1984	44,4	1,005	3,1
Pikrotoxinin . . .	$C_{15}H_{16}O_6$	0,1396	15,8	0,508	1,5
		0,2141	24,7	0,518	1,5
α-Brompikrotoxinin .	$C_{15}H_{15}BrO_6$	0,2016	3,1	0,069	0,26
β-Brompikrotoxinin .	$C_{15}H_{15}BrO_6$	0,1990	4,0	0,09	0,33
α-Brompikrotoxininsäure	$C_{15}H_{17}BrO_7$	0,1936	27,0	0,626	2,4
β-Brompikrotoxininsäure	$C_{15}H_{17}BrO_7$	0,2034	25,4	0,562	2,2
α-Pikrotoxininsäure.	$C_{15}H_{18}O_7$	0,1648	35,0	0,955	3,0
Pikrotoxinindicarbonsäuremonomethylester . .	$C_{16}H_{22}O_8$	0,1810	57,0	1,415	4,8
Pikrotoxinindicarbonsäuremonoäthylester . . .	$C_{17}H_{24}O_8$	0,1658	47,5	1,286	4,6
Pikrotoxinindicarbonsäure . . .	$C_{15}H_{20}O_8$	0,1297	47,9	1,67	5,4

Digitized by Google

[Mitteilungen
aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.]

I. Über den Farbstoff des Kermes.

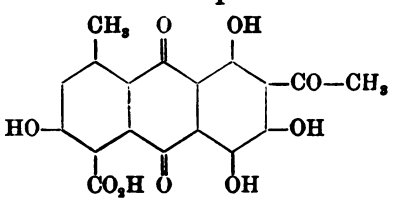
von *Otto Dimroth* und *Reinhold Fick.*

[Dritte Abhandlung.][1])

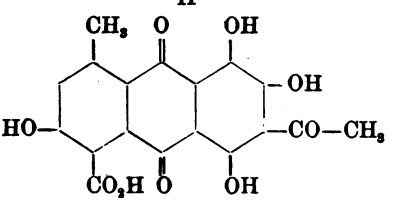
(Eingelaufen am 20. November 1915.)

Die Untersuchung des *Kermesfarbstoffes*, welche vor allem in der Absicht unternommen worden war, den Einblick in die Konstitution der nahe verwandten, aber komplizierter gebauten *Carminsäure* zu erleichtern, war nach dem Stande der letzten Mitteilung so weit fortgeschritten, daß synthetische Versuche in Aussicht gestellt werden konnten. Diese sind noch nicht abgeschlossen und wir können noch nicht über eine vollständige Synthese des Farbstoffes berichten. Doch gestatten unsere Ergebnisse, auf die Konstitutionsformel der Kermessäure Schlüsse zu ziehen und zwischen den zwei damals für die Kermessäure aufgestellten Formeln:

I



II



mit Sicherheit die Wahl zu treffen, und zwar zugunsten der Formel I.

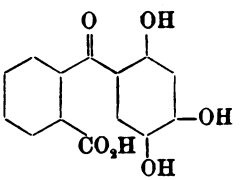
Zur Synthese solcher Farbstoffe bieten sich mannigfache Wege; wir erwarteten den meisten Erfolg von der Baeyer-Caroschen Synthese, die aus Phthalsäure und Phenolen unter gewissen Bedingungen *Phthaleine*, unter

[1]) Die beiden ersten Mitteilungen: Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1387 (1910); diese Annalen **399**, 43 (1913).

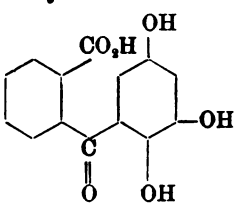
Digitized by Google

anderen aber *Oxyanthrachinone* zu gewinnen gestattet. Doch war es notwendig, schrittweise vorzugehen und zunächst eine Methode auszuarbeiten, aus *Phthalsäure* und *Oxyhydrochinon Purpurin* herzustellen. Dies gelang durch Zusammenschmelzen zu Phthalsäureanhydrid und dem Triacetat des Oxyhydrochinons mit *Borsäure.* Man erhält eine *Trioxybenzoylbenzoesäure* von der Formel III oder IV[1]), die mit konz. Schwefelsäure quantitativ in *Purpurin* V übergeht.

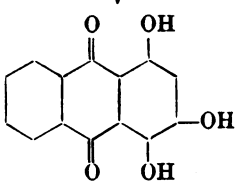
III



IV

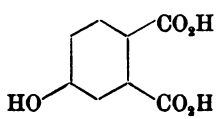


V

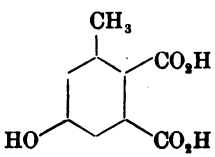


Diese Purpurinsynthese ließ sich auf substituierte Phthalsäuren, nämlich 4-Oxyphthalsäure VI und β-Coccinsäure VII übertragen.

VI



VII



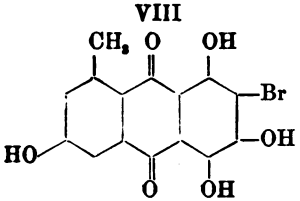
und führte zu einem *Tetraoxyanthrachinon* und *Methyltetraoxyanthrachinon.* Aber das Resultat war eine Enttäuschung, denn die erhaltenen Stoffe zeigten nicht die

[1]) Formel III hat die größere Wahrscheinlichkeit, da das in ortho- und para-Stellung von Hydroxylgruppen beeinflußte Wasserstoffatom am beweglichsten sein wird.

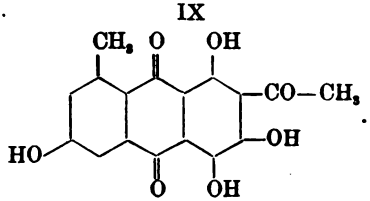
Digitized by Google

erwartete Ähnlichkeit mit der Kermessäure, bzw. der Decarboxykermessäure. Absorptionsspektrum und Färbeeigenschaften, diese beiden gerade in der Anthrachinonreihe hervorragend tauglichen und insbesondere auf Stellung der Hydroxylgruppen scharf reagierenden Kriterien sprachen gegen die Zusammengehörigkeit der synthetischen Produkte mit dem Kermesfarbstoff. Daß die beobachteten Unterschiede nicht auf Rechnung der fehlenden Acetylgruppe zu setzen sind, geht aus der Ähnlichkeit des Monobromcoccins VIII mit der Decarboxykermessäure IX hervor.

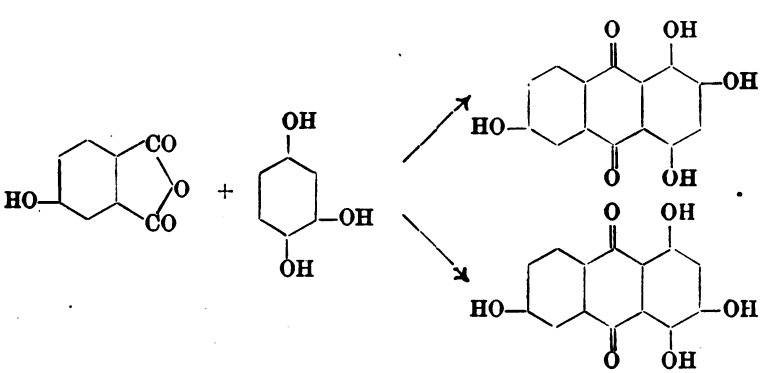
VIII



IX



Nun kann die Kondensation von Oxyphthalsäure und ebenso von β-Coccinsäure zu zwei Isomeren führen:

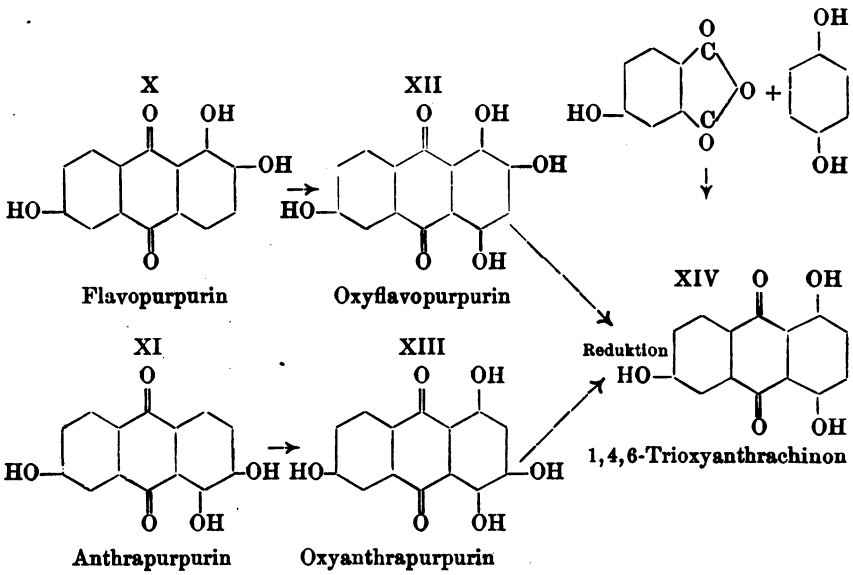


Welches von diesen vorzugsweise entstehen wird, kann nicht mit Bestimmtheit vorausgesagt werden. Es war also zunächst notwendig, die Konstitution des durch Synthese erhaltenen Tetraoxyanthrachinons festzulegen.

Zu diesem Zwecke wurde folgender Weg ein-

Digitized by Google

geschlagen: In der Patentliteratur[1]) sind zwei Tetraoxyanthrachinone erwähnt, die durch oxydative Einführung einer Hydroxylgruppe in *Flavo-* und *Anthrapurpurin* erhalten wurden. Die Konstitution dieser beiden Trioxyanthrachinone steht fest (Formel X und XI), und die Patentschrift vermutet, daß es sich um eine Oxydation nach Analogie der Bildung von Purpurin aus Alizarin handelt. Wenn das richtig ist, dann kommen den beiden Tetraoxyanthrachinonen die Formel XII und XIII zu:



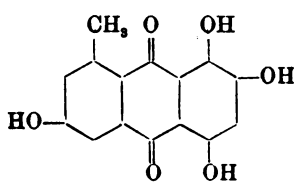
Da die Beschreibung der Substanzen, wie auch der Darstellungsmethoden in der Patentschrift ungenügend ist — in die wissenschaftliche Literatur sind sie nicht übergegangen —, wurden die beiden Tetraoxyanthrachinone nach einer verbesserten Methode dargestellt und genauer charakterisiert. Den Farbenfabriken von F. Bayer & Co. sind wir für Überlassung von Proben dieses sehr mühsam zu gewinnenden Materials zu Dank

[1]) D. R.-P. Nr. 67061, Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Friedländer, Fortschritte III, 202.

Digitized by Google

verpflichtet. Daß diese Verbindungen wirklich Purpurinderivate der angegebenen Konstitution sind, ließ sich mit Sicherheit beweisen. Wie nämlich Purpurin mit Zinkstaub und Eisessig unter Elimination der in 2-Stellung befindlichen Hydroxylgruppe zu Chinizarin[1]) reduziert wird, so ließen sich die beiden Tetraoxyanthrachinone zu einem und demselben *Trioxyanthrachinon* (XIV) reduzieren, das die Hydroxylgruppen in 1,4,6-Stellung trägt, denn es konnte auch synthetisch aus Oxyphthalsäure und Hydrochinon erhalten werden (vgl. die oben angeschriebenen Strukturbilder).

Es zeigte sich nun, daß unser aus Oxyphthalsäure und Oxyhydrochinon hergestelltes Tetraoxyanthrachinon mit dem *Oxyflavopurpurin* identisch ist. Dann muß das aus Coccinsäure erhaltene Homologe die Struktur eines 1-Methyl-3,5,7,8-tetraoxyanthrachinons



besitzen, da es dem Oxyflavopurpurin durchaus gleicht.

Das Oxyanthrapurpurin unterscheidet sich von seinem Isomeren scharf durch das Absorptionsspektrum (vgl. die Tafel auf S. 335) und die blaustichigere Färbung auf gebeizten Stoffen, gleicht aber — und das ist von besonderer Bedeutung — so vollständig der Decarboxykermessäure, daß schon dadurch sehr wahrscheinlich wird, daß die letztere (Formel IX auf S. 317) ein Substitutionsprodukt des Oxyanthrapurpurins ist. Die Farben der alkalischen Lösungen von Oxyanthrapurpurin, Decarboxykermessäure, Kermessäure und Carminsäure sind mit dem Auge nicht zu unterscheiden, die Spektren dieser Lösungen und auch die Absorptionsspektren in konz.

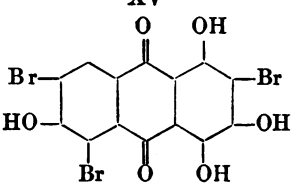
[1]) Man erhält zuerst ein Leukochinizarin, das sich leicht zu Chinizarin oxydieren läßt.

Digitized by Google

Schwefelsäure zeigen anologen Bau und auch die Färbeversuche lassen denselben Zusammenhang erkennen.

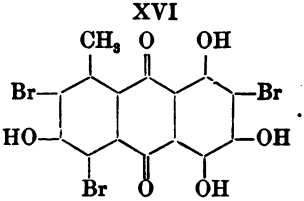
Dieser Schluß wird noch dadurch gestützt, daß Oxyanthrapurpurin, wenn man es unter den besonderen Bedingungen, welche von der Kermessäure zum Tribromcoccin führen, mit Brom behandelt, ein *Tribromderivat* liefert[1]), das dem *Tribromcoccin* in allen Details zum Verwechseln ähnlich ist. Da das Tribromoxyanthrapurpurin nur die Formel XV besitzen kann, so bleibt für das Tribromcoccin, für welches in der letzten Abhandlung noch zwei Formeln zur Auswahl standen[2]), nur die Konstitution XVI übrig.

XV



Tribromoxyanthrapurpurin

XVI



Tribromcoccin

Schließlich gelang es, durch Reduktion der Kermessäure mit Zinkstaub und Eisessig zu einem Anthrachinonabkömmling von leicht zu ermittelnder Struktur zu gelangen. Über die Zwischenstufe einer leicht oxydabeln Leukoverbindung erhält man das *1-Methyl-3,5,8-trioxyanthrachinon* (XVII). Die Kermessäure verliert bei dieser Behandlung außer der β-ständigen Hydroxylgruppe noch den im Purpurinrest haftenden Acetylrest, sowie die Carboxylgruppe.

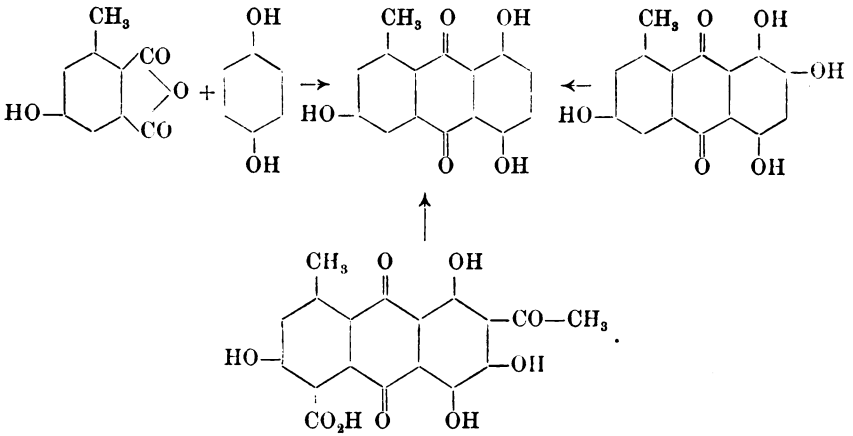
Dies Methyltrioxyanthrachinon konnte auf zwei Wegen synthetisch hergestellt werden, nämlich direkt durch Kondensation von β-Coccinsäure mit Hydrochinon und indirekt aus dem oben erwähnten 1-Methyl-3,5,7,8-tetraoxyanthrachinon durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure.

[1]) Oxyflavopurpurin verhält sich bei der Bromierung ganz verschieden.

[2]) Diese Annalen **399**, 47 (1913).

Digitized by Google

XVII



(Kermessäure)

Es wurde dann gefunden, daß auch die Carminsäure in ähnlicher Weise reduziert werden kann, doch sind die Versuche noch nicht abgeschlossen.

Gegen die Zugehörigkeit der Carminsäure zur Anthrachinonreihe sind vor einiger Zeit von C. und H. Liebermann Bedenken geäußert worden[1]), auf welche ich erst bei einer späteren Publikation über die Carminsäure näher eingehen möchte. Doch kann ich mich jetzt schon dahin äußern, daß ich dieselben keineswegs teile. Es ist unmöglich, zu bezweifeln, daß Carminsäure und Kermessäure ein und derselben Farbstoffgruppe angehören. Da aber die Kermessäure mit Sicherheit als Anthrachinonabkömmling erkannt wurde, so muß, abgesehen von allen anderen Gründen, auch die Carminsäure ein Anthrachinonfarbstoff sein.

Experimenteller Teil.

Kondensation von Phthalsäure mit Oxyhydrochinon.

Die Aufgabe, Phthalsäure und substituierte Phthalsäuren mit Oxyhydrochinon zu kondensieren, bietet gewisse

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 1213 (1914).

Digitized by Google

Schwierigkeiten, da Oxyhydrochinon wegen seiner Reaktionsfähigkeit leicht zur Bildung von Phthaleinen[1]) Veranlassung gibt, zugleich aber auch leicht oxydabel ist und deshalb konzentrierte Schwefelsäure als Kondensationsmittel ausschließt. Schließlich gelang die Synthese unter Anwendung von Borsäure als Kondensationsmittel.[2]) Man geht am besten von Oxyhydrochinontriacetat aus, das während der Reaktion Hydrolyse erleidet.

2,8 g Phthalsäureanhydrid werden mit 5 g Oxyhydrochinontriacetat, 1,2 g Borsäure und 2,5 g Benzoesäure (diese dient nur als Lösungsmittel und kann durch überschüssiges Anhydrid ersetzt werden) zusammengeschmolzen und im Ölbad auf 180° erhitzt. Es entweicht Wasser und Essigsäure; nach Beendigung der Dampfentwicklung löst man in wenig kochendem Wasser und läßt krystallisieren. Nach 2 Tagen werden die dunklen Krystalle — 2,8 g — abgesaugt, in möglichst wenig heißem Wasser gelöst und eine konzentrierte Zinkacetatlösung zugesetzt. Das Zinksalz der *Trioxybenzoylbenzoesäure* fällt als dunkelrotes Pulver aus, wird kochend abfiltriert und mit kochendem Wasser gewaschen; dann bringt man es mit verdünnter Salzsäure in Lösung und kocht einige Zeit mit viel Tierkohle. Beim Erkalten scheiden sich Blättchen von rhombischem Umriß ab, deren Farbe rötlichgelb, nach wiederholter Reinigung mit Tierkohle hellgelb ist. Die Lösung in Wasser ist gelb und wird mit Alkali rötlichbraun.

Trioxybenzoylbenzoesäure, $C_6H_4(CO_2H).CO.C_6H_2(OH)_3$, beginnt bei 220° zu sintern und schmilzt bei 230°. Sie krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser, das im Exsiccator oder beim Erhitzen auf 100° entweicht.

---

[1]) C. Liebermann, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2299 (1901); W. Feuerstein u. Dutoit, ebenda 2637.

[2]) Vgl. Weizmann und seine Mitarbeiter, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 547, 719, 2326 (1903); Journ. chem. soc. **91**, 1626 (1907); **95**, 279 (1909); Frey, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1358 (1912); Höver mann, ebenda **47**, 1260 (1914).

Digitized by Google

0,8176 g (lufttrocken) verloren 0,0514 H_2O.
0,2124 g „ gaben 0,4470 CO_2 und 0,0828 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_6.H_2O$	Gef.
Krystallwasser	6,17	6,28
C	57,54	57,40
H	4,11	4,36

Zur Überführung in *Purpurin* wird die getrocknete Säure mit dem gleichen Gewicht Borsäure und der 15fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure auf 150° erhitzt. Wenn die Farbintensität nicht mehr zunimmt, gießt man in Wasser und filtriert das Purpurin ab. Es wurde durch Schmelzpunkt, Farbe, Spektrum und Analyse identifiziert.

Kondensation von 4-Oxyphthalsäure mit Oxyhydrochinon.

Die Darstellung von 4-Oxyphthalsäure aus Sulfophthalsäure ist von Bentley und Weizmann[1]) durch Anwendung des Autoklaven gegen die älteren Vorschriften wesentlich vereinfacht worden; doch fehlen genaue Angaben über die Zusammensetzung der Schmelze. Zahlreiche Versuche lehrten, daß der Wassergehalt derselben von großem Einfluß ist; ist er zu hoch, so entsteht viel m-Oxybenzoesäure. Folgendes Verfahren hat sich bewährt und liefert ein reines Präparat.

200 g technisches 80prozent. Natriumsalz der Sulfophthalsäure, für deren Überlassung wir der Badischen Anilin- und Sodafabrik zu Dank verpflichtet sind, wurden in eine Lösung von 460 g Ätznatron in 250 g Wasser eingerührt und 5 Stunden im Autoklaven auf 210—220° (Thermometer im Ölbad) erhitzt. Die erhaltene Schmelze wird mit einem Überschuß von konzentrierter Salzsäure angesäuert und heiß von dem ausgeschiedenen Kochsalz abfiltriert; aus dem Filtrat scheidet sich die *Oxyphthalsäure* ab. Sie wurde nochmals umkrystallisiert und dann in das Anhydrid — Ausbeute 100 g — verwandelt.

Zur Kondensation wurden 1 g Oxyphthalsäureanhy-

[1]) Journ. chem. soc. **91**, 98 (1907).

Digitized by Google

drid, 3 g destilliertes Oxyhydrochinonacetat und 2 g bei 150° entwässerte Borsäure innig verrieben und in vorgeheiztem Ölbad auf 180° erhitzt. Nach kurzer Zeit tritt lebhafte Reaktion ein; sobald die Schmelze zu erstarren beginnt, unterbricht man die Operation. Man löst in wenig heißem Wasser, verdampft die Lösung im Vakuum zur Trockne und kocht sie mit Eisessig aus. Der gelbbraune Rückstand wird mit viel Essigester ausgekocht; aus der Lösung fallen beim Einengen gelbbraune Nädelchen der *Tetraoxybenzoylbenzoesäure*, vermischt mit Borsäurekrystallen, aus. Gut gelungene Versuche gaben reichliche Ausbeuten und nur Spuren von Phthalein, das an der Fluorescenz mit kalkhaltigem Wasser leicht zu erkennen ist; in anderen Fällen, besonders wenn das Erhitzen nicht rechtzeitig unterbrochen wurde, überwiegt das Phthalein.

Da die Trennung der in Wasser, Alkohol und Aceton leicht löslichen Säure von der beigemengten Borsäure Schwierigkeiten bereitet, wurde darauf verzichtet und die aus der Essigesterlösung erhaltene Krystallisation durch Erhitzen mit der 20fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure und etwas Borsäure auf Wasserbadtemperatur sogleich zum Farbstoff kondensiert. Dieser wurde über die Acetylverbindung gereinigt. Man läßt ihn zu diesem Zweck mit der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid und einer Spur Schwefelsäure in der Kälte stehen, saugt nach einigen Tagen das auskrystallisierte Acetylderivat ab, wäscht es mit Essigsäureanhydrid und Wasser und krystallisiert es wiederholt aus Benzol um. So erhielt man feine, seidenglänzende Nädelchen, welche in allen Eigenschaften mit dem Acetat des *Oxyflavopurpurins* übereinstimmten. Der Schmelzpunkt des Präparates wie einer Mischprobe lag bei 202°. Die Farbe des freien Farbstoffes in konzentrierter Schwefelsäure und in Natronlauge, ebenso das Spektrum war identisch mit dem des reinen *Oxyflavopurpurins*.

Man kann diesen Farbstoff, jedoch in schlechterer

Digitized by Google

Ausbeute und mit Phthalein und etwas *Oxyanthrapurpurin* verunreinigt auch in einer Operation aus Oxyphthalsäureanhydrid und Oxyhydrochinon in folgender Weise erhalten.

0,2 g Oxyphthalsäureanhydrid werden mit 0,3 g Oxyhydrochinonacetat, 0,2 g Benzoesäure und 0,1 g Borsäure im Ölbad auf 190° erhitzt. Nach Beginn der Reaktion steigert man die Temperatur auf 210° und läßt sie bei dieser Höhe, bis die Schmelze vollständig erstarrt. Dann weicht man sie mit Wasser auf und kocht mehrfach mit Wasser aus. Der dunkelbraune Rückstand wird wiederholt mit kochender Aluminiumsulfatlösung ausgezogen, die den Farbstoff mit intensiv violettroter Farbe aufnimmt. Aus dieser Lösung fällt man ihn durch Zusatz von Schwefelsäure aus und krystallisiert aus Eisessig, dann nochmals aus Alkohol und Pyridin um. Nach dem spektroskopischen Verhalten ist auch nach dieser umständlichen Reinigung noch eine kleine Menge des isomeren Oxyanthrapurpurins beigemengt.

0,1772 g gaben 0,4020 CO_2 und 0,0524 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_8O_6$	Gef.
C	61,76	61,87
H	2,94	3,27

Kondensation von β-Coccinsäure mit Oxyhydrochinon.

Das zu den Versuchen verwandte β-Coccinsäureanhydrid wurde nach C. Liebermann[1]) aus Carminsäure dargestellt. Die Synthese von Meldrum und Perkin[2]) ist für präparative Zwecke weniger gut verwendbar, da das Ausgangsmaterial schwer zugänglich ist.

0,1 g β-Coccinsäureanhydrid, 0,3 g Oxyhydrochinontriacetat und 0,2 g entwässerte Borsäure werden im Ölbad auf 210° erhitzt, bis die Schmelze erstarrt, und dann mit Wasser erschöpfend ausgekocht. Der Rückstand wird im Extraktionsapparat mit Äther ausgezogen.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1733 (1897).

[2]) Journ. chem. soc. **99**, 1712 (1911).

Digitized by Google

Beim Eindunsten der Lösung hinterbleibt das *Methyltetraoxyanthrachinon* in hellroten Krusten nahezu rein, durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Pyridin wird es in schönen Nädelchen erhalten. Die Ausbeute beträgt, wenn man in kleinen Portionen arbeitet, die Hälfte vom Gewicht des angewandten Coccinsäureanhydrids.

1-Methyl-3,5,7,8-tetraoxyanthrachinon ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Pyridin, schwer löslich in Benzol. Die Alkalifarbe ist genau wie die des Oxyflavopurpurins rein rot, auch die Farbe beider Substanzen in Schwefelsäure ist ganz ähnlich.

Die Acetylverbindung — mit Essigsäureanhydrid und einer Spur Schwefelsäure in der Kälte dargestellt — krystallisiert aus Benzol in hellgelben Nädelchen vom Schmelzp. 185—186°. Um aus ihr den Farbstoff zu regenerieren, verseift man sie mit Natronlauge in indifferenter Atmosphäre.

Zur Analyse[1]) wurde der Farbstoff aus Alkohol umkrystallisiert und im Hochvakuum bei 100° getrocknet.

4,802 mg gaben 11,07 mg CO_2 und 1,54 mg H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{10}O_6$	Gef.
C	62,93	62,87
H	3,49	3,59

Darstellung von Oxyflavo- und Oxyanthrapurpurin aus Flavo- und Anthrapurpurin.

Versuche, die Oxydation nach Angaben des Patentes 67061[2]) auszuführen, gaben uns keine befriedigenden Resultate. Die Oxydation mit Braunstein in konzentrierter Schwefelsäure bei 40° kommt zum Stillstand, wenn ein Bruchteil des Farbstoffes oxydiert ist. Will man durch Anwendung höherer Temperatur oder eines Überschusses von Braunstein die Einwirkung vervollständigen, so entstehen höhere Oxydationsprodukte, die sich in Schwefelsäure mit blauer Farbe lösen. Die zweite Vorschrift des

[1]) Mikroanalyse nach Pregls Methode.

[2]) Friedländer VII, S. 202.

Digitized by Google

Patentes, Erhitzen mit Arsensäure und Schwefelsäure, wollte uns noch weniger gelingen. Auch die im Patent beschriebene Trennung der Tetraoxyanthrachinone von unverändertem Ausgangsmaterial durch Auskochen mit Alaunlösung ist recht unvollkommen, da sehr erhebliche Mengen Trioxyanthrachinon, insbesondere Anthrapurpurin, mit in Lösung gehen.

Nach manchen Fehlversuchen gelang uns die Darstellung der gesuchten Farbstoffe durch Oxydation mit Natriumnitrit in konzentrierter Schwefelsäure. Die Gewinnung von Purpurin aus Alizarin geht mit diesem Oxydationsmittel ganz vorzüglich; die Darstellung der Tetraoxyanthrachinone ist erheblich schwieriger. Die Menge der zugesetzten Borsäure ist dabei von Wichtigkeit, ein Zuviel erhöht die Reaktionstemperatur und verringert die Ausbeute.

Zur Darstellung des *Oxyflavopurpurins* rührt man in 60 g konzentrierte Schwefelsänre 3 g trockenes Natriumnitrit ein, setzt 0,25 g Borsäure und 2 g Flavopurpurin zu und erhitzt unter andauerndem Rühren auf 160°, bis eine Probe nicht mehr die rotviolette Alkalifarbe des Flavopurpurins, sondern die rein rote Farbe des Oxyflavopurpurins zeigt. Nach dem Erkalten gießt man in Wasser, kocht, filtriert, löst nochmals in kochender Natronlauge und fällt mit Salzsäure wieder aus. Die Waschwässer sind ziemlich stark gefärbt, die Ausbeute an trockenem Rohprodukt beträgt etwa ein Drittel des Ausgangsmaterials. Man reinigt über die Acetylverbindung, welche man aus Benzol bis zur Schmelzpunktkonstanz — 202° korr. — umkrystallisiert, und regeneriert dann wieder den Farbstoff durch Verseifen mit Natronlauge.

Oxyflavopurpurin (1,2,4,6-Tetraoxyanthrachinon) unterscheidet sich vom Flavopurpurin in ähnlicher Weise wie Purpurin vom Alizarin; die Alkalifarbe ist rein rot, die Farbe in Schwefelsäure bläulichrot und schlägt auf Zusatz von Borsäure nicht um. Der Farbstoff ist gut

Digitized by Google

löslich in Alkohol und Pyridin, schwerer löslich in Eisessig.

0,2368 g gaben 0,5348 CO_2 und 0,0645 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_8O_6$	Gef.
C	61,76	61,60
H	2,94	3,05

Das *Anthrapurpurin* ist erheblich schwerer zu oxydieren als Flavopurpurin; durch Zusatz von Spuren von Quecksilbersulfat zur schwefelsauren Lösung kann zwar die Reaktionstemperatur herabgesetzt werden, doch wird dadurch die Bildung von Nebenprodukten begünstigt. Wir fanden es am besten, die Oxydation mit Natriumnitrit in Schwefelsäure, die eine gewisse Quantität Wasser enthält, durchzuführen. Das Ausgangsmaterial wurde aus technischem Anthrapurpurin bereitet, indem man die Acetylverbindung[1]) bis zum konstanten Schmelzpunkt 224° umkrystallisierte und dann mit Natronlauge verseifte. Ein scharfes Kennzeichen der Reinheit ist der jähe Farbenumschlag von Rot nach rein Grün, den die Lösung in Schwefelsäure auf Zusatz von Borsäure erleidet. Schon kleine Beimengungen anderer Oxyanthrachinone verursachen eine Mißfärbung dieser Lösung.

Zur Oxydation wird 1 g Anthrapurpurin in eine Lösung von 2,5 g Natriumnitrit und 0,1 g Borsäure in 40 g konzentrierter Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) und 1 g Wasser eingetragen und im Ölbad unter kräftigem Rühren rasch auf 190—200° erhitzt. Sobald eine Probe mit Alkali die Farbe des reinen Oxyanthrapurpurins zeigt, unterbricht man die Operation, isoliert den Farbstoff und reinigt ihn über die *Acetylverbindung*. Diese ist in Essigsäureanhydrid schwer löslich und krystallisiert beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure in der Kälte fast rein aus in sechsseitigen Täfelchen vom Schmelzp. 214,5° (korr.). Aus Benzol erhält man lange Prismen.

[1]) Graebe, diese Annalen **349**, 226 (1906).

Digitized by Google

Das freie *Oxyanthrapurpurin* wird aus Alkohol, Pyridin oder Eisessig krystallinisch erhalten, es löst sich in Schwefelsäure schmutzig rot, auf Zusatz von Borsäure wird die Farbe klarer und blaustichiger. In Alkali löst es sich mit derselben Farbe wie Carminsäure und Kermessäure.

0,1902 g gaben 0,4326 CO_2 und 0,0527 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_8O_6$	Gef.
C	61,76	62,03
H	2,94	3,10

1,4,6-Trioxyanthrachinon aus 4-Oxyphthalsäure und Hydrochinon.

2 g Oxyphthalsäureanhydrid, 2 g Hydrochinon, 3 g Borsäure und 2 g Benzoesäure werden gemischt und im Ölbad auf 210—220° erhitzt. Durch Behandlung mit Wasser erhält man den rohen Farbstoff in braunen Flocken, man reinigt ihn, indem man ihn einige Zeit mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad digeriert, mit Wasser wieder ausfällt, dann im Extraktionsapparat mit Äther extrahiert und den Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Pyridin. Aus Alkohol erhält man hellrote Nadeln, die bei 256° (korr.) schmelzen, aus Pyridin erhält man ein Pyridinsalz mit *einem* Molekül Pyridin.[1]) 1,4,6-Trioxyanthrachinon löst sich in Schwefelsäure violett mit roter Fluorescenz, auf Zusatz von Borsäure wird die Farbe ein wenig rotstichiger. In Alkali löst es sich violettrot.

0,1867 g gaben 0,4477 CO_2 und 0,0550 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_8O_5$	Gef.
C	65,62	65,39
H	3,12	3,29

0,8653 g Pyridinsalz hinterließen beim Erhitzen auf 120° 0,6515 g Trioxyanthrachinon, berechnet für $C_{14}H_8O_5 + C_5H_5N$ 0,6543 g.

[1] Vgl. P. Pfeiffer, diese Ann. 348, 148 (1913); nur die β-ständigen Hydroxylgruppen der Oxyanthrachinone nehmen Pyridin auf.

Digitized by Google

1,4,6-Trioxyanthrachinon aus Oxyflavo- und Oxyanthrapurpurin.

1 g Oxyflavopurpurin wird, fein gepulvert, mit 20 ccm Eisessig zum Kochen erhitzt und 5 g Zinkstaub zugesetzt. Der Farbstoff geht in Lösung, die Farbe wird hellgelb mit grüner Fluorescenz. Man kocht kurze Zeit, bis eine Probe, alkalisch gemacht und mit Luft oxydiert, spektroskopisch kein Tetraoxyanthrachinon mehr erkennen läßt. Dann wird filtriert, in Wasser gegossen und die ausfallende hellgelbe Leukoverbindung in Natronlauge gelöst und unter Durchleiten von Luft gekocht. Die zuerst gelbrote Lösung wird rasch violett. Wenn der Farbton sich nicht mehr ändert, wird angesäuert, filtriert und aus Pyridin umkrystallisiert: Das erhaltene Präparat — ein Drittel vom Gewicht des Ursprungsmaterials — war in jeder Beziehung identisch mit dem synthetisch erhaltenen 1,4,6-Trioxyanthrachinon.

Genau auf dieselbe Weise erhält man auch aus dem Oxyanthrapurpurin dies Trioxyanthrachinon.

Synthese des 1-Methyl-3,5,8-trioxyanthrachinons.

0,1 g Coccinsäureanhydrid, 0,2 g Hydrochinondiacetat, 0,1 g Borsäure und 0,1 g Benzoesäure werden auf 220° erhitzt. Die Schmelze färbt sich dunkelrot und wird nach und nach fest. Sie wird mit Wasser gründlich ausgekocht und der Rückstand mit siedendem Xylol ausgezogen. Die gelbe Xylollösung wird mit Natronlauge ausgeschüttelt, der Farbstoff mit Säure ausgefällt, filtriert, getrocknet und mit Äther extrahiert. Er krystallisiert aus Alkohol in roten Nadeln vom Schmelzp. 260°. Aus Pyridin erhält man ein Salz, das 1 Mol. Pyridin enthält. Dem 1,4,6-Trioxyanthrachinon ist das neue Homologe in allen Eigenschaften sehr ähnlich.

4,407 mg gaben 10,74 mg CO_2 und 1,50 mg H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{10}O_5$	Gef.
C	66,67	66,47
H	3,70	3,61

Digitized by Google

0,2965 g Pyridinsalz hinterließen bei 130° 0,2295 g; berechnet 0,2248 g.

Die *Acetylverbindung* krystallisiert aus Benzol in hellgelben, zu kugligen Aggregaten vereinigten Nädelchen vom Schmelzp. 179° (korr.).

Versuche, das Methyltrioxyanthrachinon aus 1,4-Dioxyphthalsäure und m-Kresol darzustellen, die für andere synthetische Versuche von Interesse gewesen wären, waren leider erfolglos.

Dieselbe Substanz erhielten wir auch aus dem *1-Methyl-3,5,7,8-tetraoxyanthrachinon* durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig, indem die β-ständige Hydroxylgruppe eliminiert wird. Zu diesem Zwecke löst man 0,5 g Methyltetraoxyanthrachinon in 40 ccm kochendem Eisessig und gibt nach Entfernung der Flamme auf einmal unter kräftigem Schütteln 1,5 g Zinkstaub zu. Der hellgelben Lösung wird eine Probe entnommen und durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure zurückoxydiert. Die spektroskopische Prüfung läßt das Verschwinden der Absorptionsstreifen des Methyltetraoxyanthrachinons und das Auftreten eines neuen Streifens bei 560 $\mu\mu$ erkennen. Ist dieser noch nicht intensiv genug, so erwärmt man nochmals ganz kurz zum Sieden. Die Erkennung des richtigen Augenblicks für die Unterbrechung der Reaktion erfordert einige Übung, da die Reduktion leicht zu weit geht.

Die Rückoxydation der Leukoverbindung zum Chinon läßt sich in diesem Falle nicht in alkalischer Lösung durch Luft bewerkstelligen, da man hierbei entweder Methyltetraoxyanthrachinon oder einen schmutzigroten Farbstoff erhält. Man fällt deshalb die Leukoverbindung aus der Eisessiglösung mit Wasser aus, trocknet sie und erhitzt mit der 10fachen Menge konz. Schwefelsäure auf 150°, bis die violettrote Farbe nicht mehr an Intensität zunimmt. Dann fällt man mit Wasser aus, extrahiert die getrocknete Substanz mit Äther und krystallisiert den Rückstand der Ätherlösung mehrfach aus Pyridin

Digitized by Google

um. Das so erhaltene Präparat ist identisch mit dem durch Synthese aus Hydrochinon erhaltenen.

1-Methyl-3,5,8-trioxyanthrachinon aus Kermessäure.

1 g Kermessäure wurde in 20 ccm kochendem Eisessig gelöst, unter Schütteln 4 g Zinkstaub zugesetzt und kurze Zeit gekocht, bis eine mit Schwefelsäure oxydierte Probe nicht mehr die Absorptionsstreifen der Kermessäure zeigte. Die Gefahr der Überreduktion ist hier erheblich geringer als bei dem Methyltetraoxyanthrachinon. Die gelbe Leukoverbindung ist in Wasser löslich und wurde durch Abdestillieren des Eisessigs im Vakuum isoliert, darauf mit konz. Schwefelsäure allmählich ansteigend auf 120—150° erhitzt, bis die Gasentwicklung aufgehört hat. Beim Eingießen in Wasser erhält man dunkle Flocken, die abfiltriert, getrocknet und mit Äther extrahiert werden. Der Ätherrückstand — 0,7 g — wurde aus Pyridin umkrystallisiert. Die so erhaltene Substanz besteht im wesentlichen aus Methyltrioxyanthrachinon, ist aber noch nicht völlig einheitlich. Man unterscheidet unter dem Mikroskop deutlich zweierlei Krystalle, Nadeln und Prismen. Die Trennung kann bewirkt werden, indem man die Substanz erst durch Erhitzen vom Pyridin befreit und dann in heißer, 5fach normaler Dinatriumphosphatlösung auflöst. Beim Erkalten fällt das 1-Methyl-3,5,8-trioxyanthrachinon aus, während das Nebenprodukt in Lösung bleibt.

Die Identität des so erhaltenen Methyltrioxyanthrachinons mit dem synthetischen Präparat wurde durch Analyse, Schmelzpunkt, Schmelzpunkt der Acetylverbindung und Mischprobe, sowie durch spektroskopische Prüfung sorgfältig festgestellt.

Das in Natriumphosphat lösliche Produkt wurde nicht näher untersucht, ebenso harrt noch der näheren Untersuchung ein wasserlöslicher Farbstoff, den man aus der oben beschriebenen, aus Kermessäure erhaltenen Leukoverbindung gewinnen kann, wenn man sie in al-

Digitized by Google

kalischer Lösung mit Luft oxydiert. Der Verlauf der Vorgänge ist offenbar der, daß die Carboxylgruppe und vielleicht auch die Acetylgruppe nicht schon bei der Reduktion, sondern erst bei der der darauffolgenden Oxydation mit Schwefelsäure losgelöst wird.

Bromierung des Oxyanthrapurpurins.

1 g trocknes Oxyanthrapurpurin, durch Ausfällen aus der alkalischen Lösung in fein verteilte Form gebracht, wurde — nach der bei der Kermessäure gegebenen Vorschrift[1]) — in 15 ccm Methylalkohol gelöst und in der Kälte 2 ccm Brom zugegeben. Es entsteht eine braunrote Lösung, die auf Zusatz von konz. Bromwasserstoffsäure rot wird und einen flockigen Niederschlag abscheidet. Dieselbe Substanz erhält man in roten Nädelchen, wenn man in die bromhaltige Lösung unter Kühlen Schwefeldioxyd einleitet.

Das *Tribromtetraoxyanthrachinon* ist dem aus Kermessäure erhaltenen Homologen, das damals den Namen Tribromcoccin erhalten hat — der rationelle Name ist 1-Methyl-2,4,7-tribrom-3,5,6,8-tetraoxyanthrachinon —, in allen Details täuschend ähnlich. Es krystallisiert wie dieses aus Eisessig in feinen verfilzten, zuweilen haarförmigen Nadeln, die 1 Mol. Eisessig enthalten.

Mit Natronlauge übergossen, geht es wie Tribromcoccin nur schwer in Lösung, die Farben sind fast gleich sie verblassen an der Luft, besonders in der Wärme fast momentan.

In konz. Schwefelsäure löst es sich ähnlich wie Tribromcoccin mit kirschroter Farbe; der Farbenumschlag auf Zusatz von Borsäure ist weniger auffällig und geht nach Violett.

0,6016 g aus Eisessig krystallisierte Substanz verloren bei 120° 0,0636 g; berechnet für 1 Mol. Eisessig 0,0634 g.

0,2060 g (bei 120° getrocknet) gaben 0,2524 CO_2 u. 0,0215 H_2O.
0,1884 g „ „ 0,2080 AgBr.

[1]) Diese Annalen **399**, 54 (1913).

Digitized by Google

	Ber. für $C_{14}H_5O_6Br_3$	Gef.
C	33,00	33,41
H	0,98	1,17
Br	47,15	46,98

Spektroskopische Beobachtungen.

Es genügte für die Zwecke der vorliegenden Untersuchung und für die Charakterisierung und Erkennung der Farbstoffe, die spektroskopische Untersuchung bei einer einzigen Verdünnung nach der Anweisung von Formánek auszuführen und die Lage der Dunkelheitsmaxima der wichtigsten Absorptionsstreifen festzustellen. Es wurde ein Prismenspektroskop benutzt. Die gefundenen Zahlenwerte sind in der folgenden Tabelle vereinigt, wobei die Intensität der Streifen durch den Druck angedeutet wird. Weniger exakt, doch zur augenblicklichen Erkennung der Konstitutionszusammenhänge geeigneter ist die angefügte graphische Darstellung.

	Alkali	Schwefelsäure	Schwefelsäure + Borsäure
Carminsäure	**571** **530** 492	**544** **504** 474	624 581 **498** 466
Laccainsäure. . . .	**571** **530** 493	**559** **517** 484	594 **552**
Kermessäure. . . .	**567** **527** 493	633 543 **501** 470	**623** 576 529 **493** 463
Decarboxykermessäure	**567** **527** 490	543 **504** 474	622 **511** 476
Oxyanthrapurpurin .	**561** **521** 489	587 534 **500** 467	590 **489** 469
Oxyflavopurpurin . .	**541** 501	**523** 490	**534** 494
Methyltetraoxyanthrachinon	**539** 501	**540** 501	**546** 503
Tribromcoccin . . .	581 538	**556** **514** 482	**570** 528
Tribromoxyanthrapurpurin	**570** 532	**548** **506** 474	**557** 516
1,4,6-Trioxyanthrachinon	**591** 553	587 554 **515**	561 513
1-Methyl-3,5,8-trioxyanthrachinon . .	**595** 532	**580** **524** 486	**579** 527 486

Carminsäure, Laccainsäure, Kermessäure, Decarboxykermessäure und Oxyanthrapurpurin lösen sich in Alkali mit derselben Farbe. Die Lösungen zeigen drei ziemlich scharfe Streifen, Hauptstreifen im Gelb, etwas schwächere im Grün und einen ganz schwachen ins Blau. Die Verschiebung der Streifen untereinander ist gering, am weitesten nach Blau liegen die des Oxyanthrapur-

Digitized by Google

purins. Oxyflavopurpurin und sein Homologes, 1-Methyl-3,5,7,8-tetraoxyanthrachinon lösen sich in Alkali viel gelbstichiger, die Spektren sind untereinander fast gleich, dagegen gänzlich verschieden von den vorher genannten Farbstoffen.

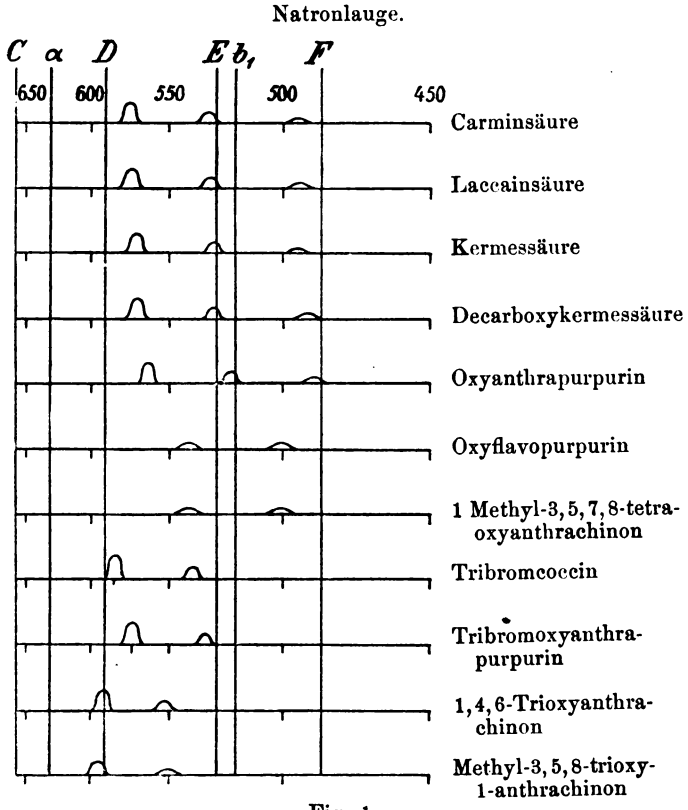


Fig. 1.

In konz. Schwefelsäure zeigt die erste Farbstoffgruppe einen starken Streifen im Grün, ein scharfes Band im Gelb und ein ganz schwaches im Blaugrün. Kermessäure und Oxyanthrapurpurin haben im Rot bzw. Gelb noch einen vierten Streifen. Die Verschiebungen sind hier stärker, was auch in den Farbunterschieden zum Ausdruck kommt, doch sind die Analogien noch mit Sicherheit zu erkennen.

Digitized by Google

In Schwefelsäure-Borsäurelösung haben Decarboxykermessäure und Oxyanthrapurpurin drei einander entsprechende Streifen, Hauptstreifen im Blaugrün, Nebenstreifen im Rot bzw. Gelb und Blau, die Verschiebung ist stärker wie in reiner Schwefelsäure, entsprechend der

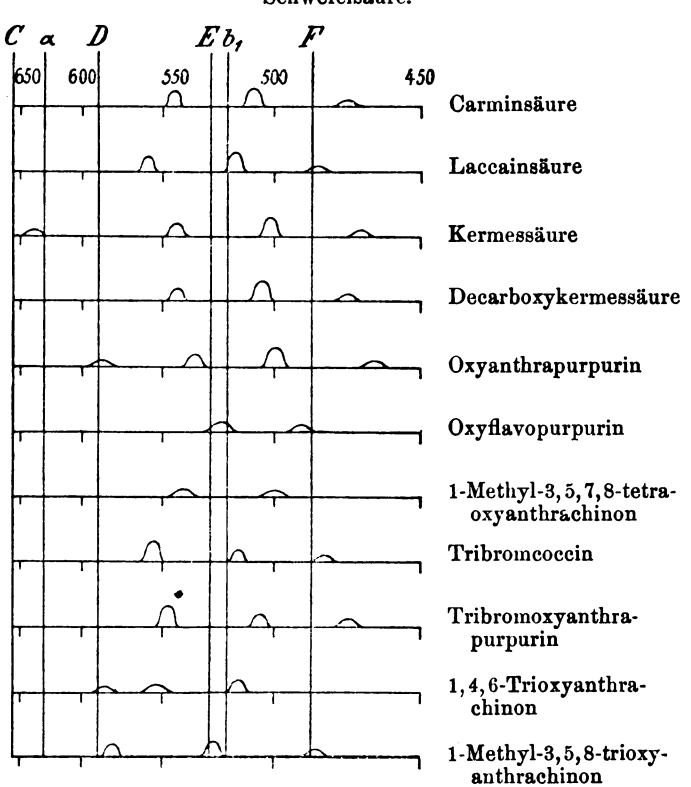


Fig. 2.

rotstichigeren Farbe des Oxyanthrapurpurins. Bei Kermessäure kommen noch zwei Nebenstreifen dazu, bei Carminsäure einer, Laccainsäure ist ganz verschieden. Der Borsäurezusatz hat, wie bei der starken Änderung der Spektren zu erwarten ist, einen starken Farbenumschlag nach Blau zur Folge.

Oxyflavopurpurin und sein Homologes zeigen in

Digitized by Google

Schwefelsäure ähnliche Spektren wie in Alkali, mit Borsäure eine kaum bemerkbare Farbänderung. Auch in diesen Lösungen sind die Spektren ganz verschieden von denen der ersten Gruppe.

Tribromcoccin und Tribromoxyanthrapurpurin zeigen

Schwefelsäure und Borsäure.

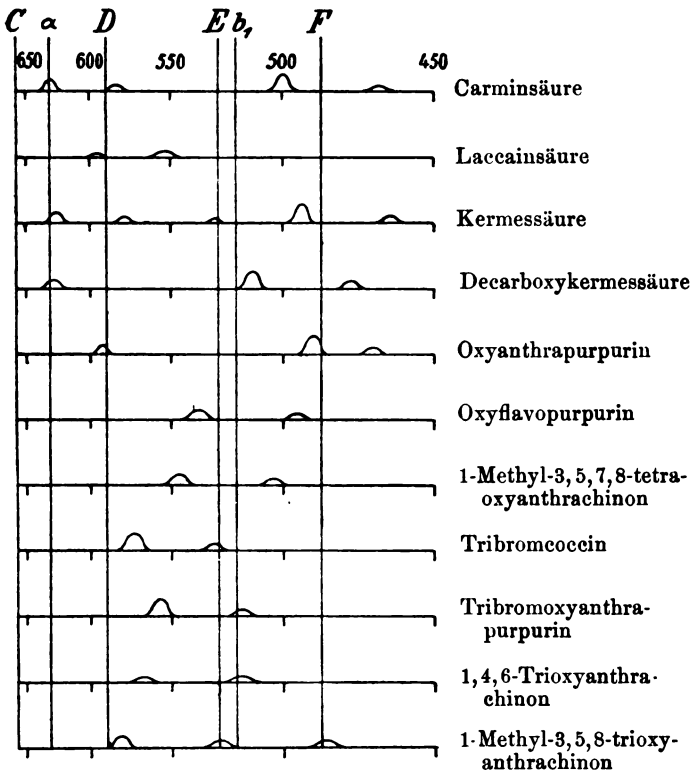


Fig. 3.

in Alkali bei ungefähr gleicher violettroter Farbe einen Hauptstreifen im Gelbgrün und einen schwächeren im Grün; Tribromcoccin etwas nach Rot verschoben. In konz. Schwefelsäure bei fast gleicher kirschroter Farbe einen scharfen Hauptstreifen im Grün, etwas schwächer im Blaugrün und einen ganz schwachen im Blau. Die Verschiebung ist im selben Sinne wie in alkalischer

Digitized by Google

Lösung. Auf Zusatz zu Borsäure schlägt die Farbe bei Tribromcoccin sehr stark, bei Tribromoxyanthrapurpurin weniger nach Blau um, bei charakteristischer Änderung der Absorptionsstreifen.

Färbeversuche.

Die Farbstoffe werden auf gebeizte Baumwolle, sowie auf Wolle, die nach der Vorschrift von Georgievics[1]) mit Zinn oder Tonerde gebeizt war, gefärbt, und zwar aus neutraler Lösung, oder, wo dies bessere Resultate lieferte, nach Georgievics unter Pyridinzusatz. Die Konstitutionszusammenhänge sind aus den Ausfärbungen klar ersichtlich. *Oxyanthrapurpurin* und *Decarboxykermessäure* färben aus pyridinhaltiger Lösung gebeizte Baumwolle leicht und intensiv mit kaum unterscheidbaren Nuancen an, auf Tonerde ein schönes blauschwarzes Rot, Chrom violettbraun, Eisen schwarz. Anderseits sind die Färbungen von Oxyflavopurpurin und 1-Methyl-3,5,7,8-tetraoxyanthrachinon unter sich ganz ähnlich, auf Tonerde ein sattes Zinnoberrot, viel gelbstichiger als Oxyanthrapurpurin, auf Chrombeize braun, Eisen schwarz.

Auch die Ausfärbungen auf tonerdegebeizte Wolle sind bei den zwei letzten Farbstoffen viel gelbstichiger als bei Oxyanthrapurpurin und Decarboxykermessäure.

Zinngebeizte Wolle wird von Decarboxykermessäure und Oxyanthrapurpurin scharlachrot gefärbt, wobei die Färbung der ersteren leuchtender ist; Oxyflavopurpurin und sein Homologes färben zinnoberrot.

Tribromcoccin und *Tribromoxyanthrapurpurin* färben Baumwolle, die mit Tonerde gebeizt ist, kirschrot, Chrombeize braunviolett. Die Nuancen sind ähnlich, Tribromcoccin färbt klarer. 1,4,6-Trioxyanthrachinon und sein Homologes sind keine erstklassigen Beizenfarbstoffe, sie ziehen langsam und unvollständig auf die Faser. Tonerde wird stumpf rosa gefärbt.

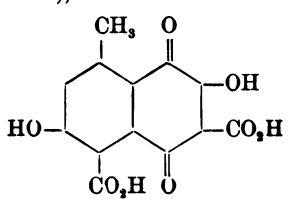
[1]) Monatsh. **32**, 332 (1911).

Digitized by Google

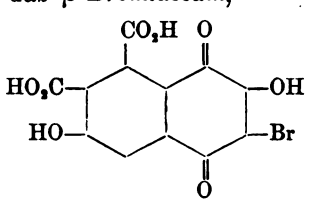
II. Abbau von Oxyanthrachinonen zu Derivaten des Naphthochinons;

von *Otto Dimroth* und *Ernst Schultze*.

Die *Carminsäure* ist auf mehrfache Weise zu Abkömmlingen des Naphthochinons abgebaut worden: durch Einwirkung von Brom erhielten vor langen Jahren Will und Leymann *β-Bromcarmin*, durch vorsichtige Oxydation mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung entsteht *Carminazarin*[1]), durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung Methyldioxynaphthochinondicarbonsäure[2]),



die weiter in Carminazarin und β-Bromcarmin umgewandelt werden kann. Aus der *Laccainsäure* haben Dimroth und Goldschmidt[3]) durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd die *Calainsäure* erhalten, die, wie wir annehmen, ebenfalls ein Naphthochinonderivat ist und durch Bromierung in das *β-Bromlaccain*,



übergeführt wird. Die Zugehörigkeit der Laccainsäure zu der Gruppe der Anthrachinonfarbstoffe ist allerdings

[1]) Dimroth, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 160 (1909).
[2]) Dimroth u. Weuringh, diese Annalen **399**, 1 (1913).
[3]) Diese Annalen **399**, 62 (1913).

Digitized by Google

noch nicht direkt erwiesen, wird aber durch die große Ähnlichkeit mit der Carminsäure und Kermessäure sehr wahrscheinlich.

Im übrigen ist uns nur ein einziger Fall bekannt geworden, daß ein Oxyanthrachinon zu einem Naphthochinonderivat hat abgebaut werden können: aus *Anthragallol* entsteht durch Autoxydation in alkalischer Lösung *Oxynaphthochinonessigsäure.*[1]) Da aber die Carminfarbstoffe, wie aus dem Farbcharakter zweifellos hervorgeht, nicht Anthragallolderivate sind, vielmehr dem *Purpurin* nahestehen, schien es uns wünschenswert, zu versuchen, ob Purpurin zu einem Naphthochinon oxydiert werden kann.

Daß Purpurin in alkalischer Lösung leicht schon durch Luftsauerstoff oxydiert wird, ist seit langem bekannt, der Abbau geht dann aber bis zur Phthalsäure. Oxydiert man aber Purpurin mit der bei der Laccainsäure und Carminsäure ausgearbeiteten Methode mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd und Kobaltoxyd als Katalysator, so führt die Oxydation auch hier in die Reihe des Naphthochinons, und zwar zum *3-Aceto-2-oxy-1,4-naphthochinon.* Der Abbau der Oxyanthrachinone zu Naphthochinonen ist am leichtesten zu deuten, wenn man, wie dies auch von anderer Seite empfohlen wird[2]), die Annahme macht, daß die Oxyanthrachinone in alkalischer Lösung eine Umlagerung der Chinongruppierung erleiden. Vielleicht kann die Konstitutionsfrage, die zurzeit noch nicht genügend geklärt ist, durch weitere Studien über die Oxydation der Oxyanthrachinone zur Entscheidung gebracht werden. Jedenfalls halte ich es für zweckmäßig, ohne mich auf die Umlagerungstheorie festlegen zu wollen, diese Formulierung hier vorläufig zu benutzen.

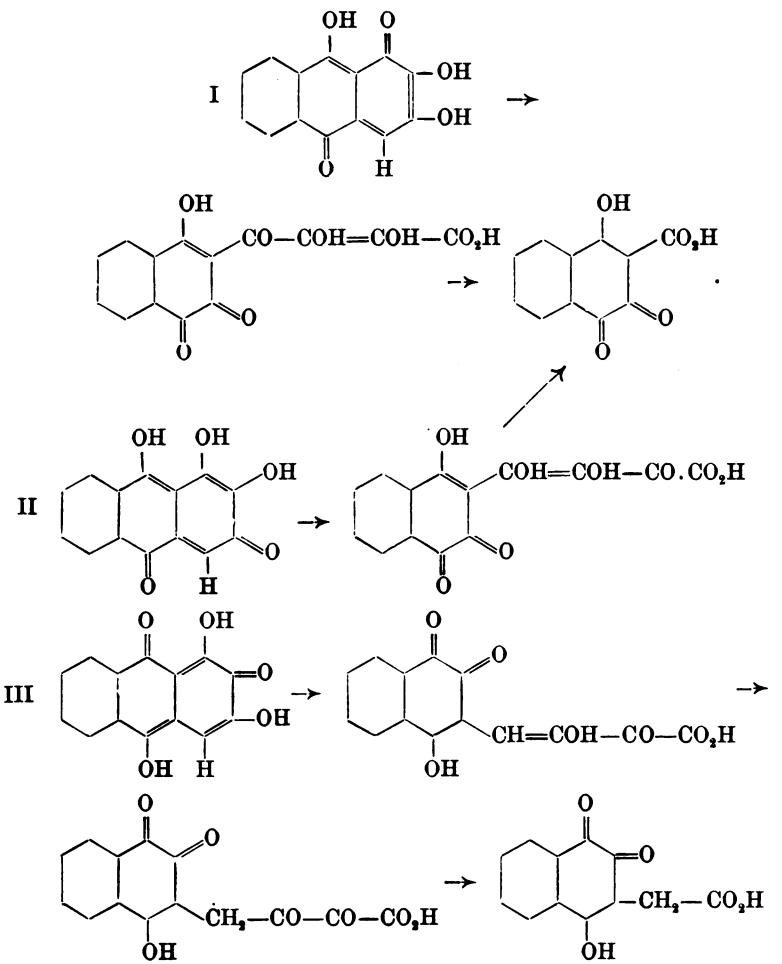
Für das Anthragallol sind außer der üblichen Strukturformel noch 3 desmotrope Formeln möglich, eine

[1]) Max Bamberger und Praetorius, Monatsh. 23, 688 (1902).

[2]) Georgievics, Farbenchemie, S. 18 (1913).

Digitized by Google

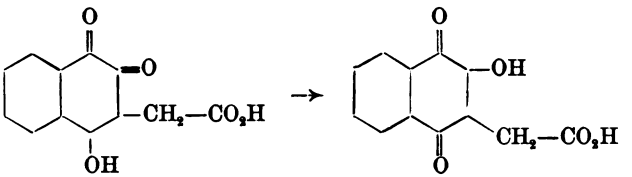
orthochinoide (I) und zwei parachinoide (II und III). Während nach I und II durch oxydative Absprengung des dritten Kernes *Oxynaphthochinoncarbonsäure* entstehen sollte, macht Formel III verständlich, daß Oxynaphthochinonessigsäure gebildet wird.



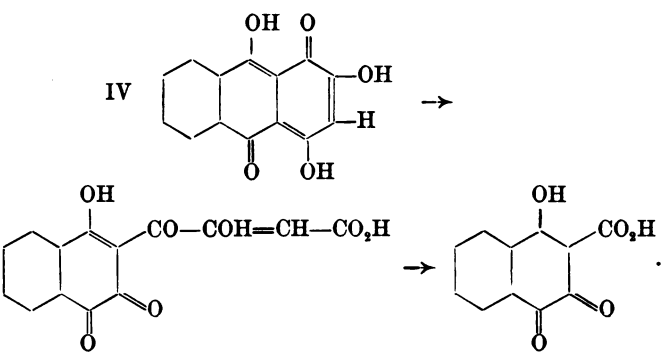
Die Frage, ob die Oxynaphthochinonderivate ortho- oder para-chinoid zu formulieren sind, braucht hier nicht diskutiert zu werden; in meinen früheren Abhandlungen

Digitized by Google

habe ich die para-chinoide Formulierung bevorzugt, da para-Chinone gewöhnlich stabiler sind als ortho-Chinone. Da inzwischen kein neues experimentelles Material über diese Frage hinzugekommen ist, habe ich keinen Anlaß von meiner früheren Formulierung abzugehen; man braucht dann nur eine sekundäre, desmotrope Umlagerung anzunehmen:



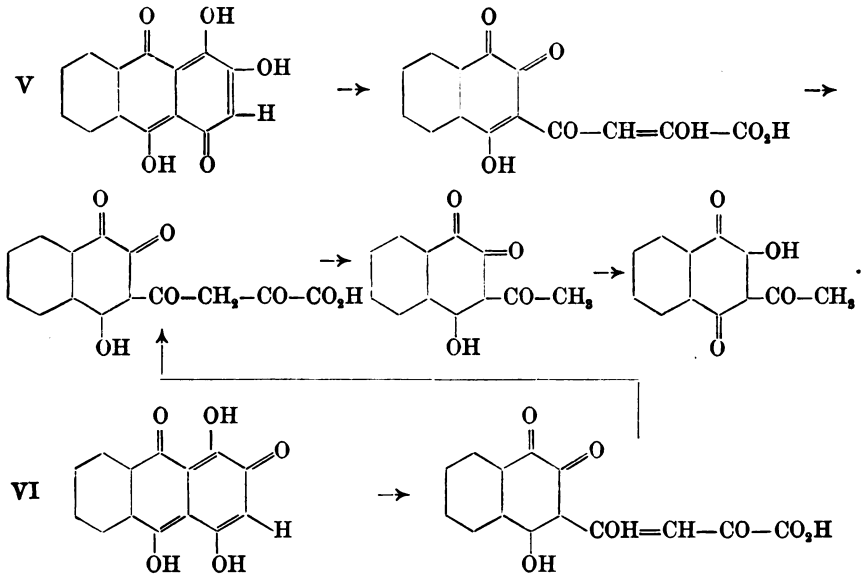
Purpurin läßt zwei ortho-chinoide (IV und V) und eine para-chinoide (VI) Formulierung zu. Nach Formel IV sollte es zu Oxynaphthochinoncarbonsäure oxydiert werden, die Bildung von Acetooxynaphthochinon wird sowohl durch Formel V wie VI verständlich.



Georgievics führte die Verschiedenheit des Farbcharakters von Alizarin und Purpurin vom Anthragallol darauf zurück, daß die ersteren ortho-chinoid, Anthragallol dagegen para-chinoid sei; mit dem Resultat der Oxydationsversuche ist diese Auffassung gut vereinbar.

Zur Ausführung der Oxydation löst man 4 g Purpurin in 100 ccm Wasser und 12 ccm 5fach normaler Natronlauge, gibt 10 Tropfen 1prozentiger Kobaltsulfatlösung und dann unter Umschütteln allmählich 5—8 ccm

Digitized by Google



Perhydrol zu. Die Lösung erwärmt sich und man kühlt, falls die Temperatur 50° übersteigt. Die Farbe geht über ein stumpfes Rot in Braunrot über. Sobald dieser Ton erreicht ist, kühlt man rasch ab und säuert mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure an, worauf sich ein schmutzig gelber bis braunroter Niederschlag krystallinisch abscheidet. Würde man das Oxydationsmittel länger einwirken lassen, so wird die Farbe der alkalischen Lösung heller und schließlich fast farblos, indem der Naphthochinonring gesprengt wird. Die Oxydation dauert bei 40° meist nicht länger als 4—5 Minuten, bei 0° oft mehrere Stunden, ohne daß die Ausbeute, welche 60 bis 70 Proz. des angewandten Purpurins beträgt, verbessert wird.

Das Oxydationsprodukt enthält noch unverändertes Purpurin; zur Trennung digeriert man es bei gelinder Wärme mit verdünnter Natriumacetatlösung. Purpurin bleibt ungelöst, aus dem Filtrat krystallisiert auf Zusatz von festem Natriumacetat beim Stehen ein Natriumsalz des Acetooxynaphthochinons in braungelben Krystallen

Digitized by Google

aus. Es ist in Wasser löslich und kann aus Methylalkohol umkrystallisiert werden. Nach der Analyse ist es ein saures Salz von der Formel:

$$2C_{12}H_7O_4Na + C_{12}H_8O_4 .$$ [1])

0,1970 g gaben 0,0427 Na_2SO_4.

	Ber.	Gef.
Na	6,63	7,01

Das freie *3-Aceto-2-oxynaphthochinon* wird daraus hergestellt, indem man 2 g in 200 ccm Wasser löst und mit 6 ccm rauchender Salzsäure ansäuert. Die sich ausscheidenden gelben Blättchen wurden aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die Substanz schmilzt bei 128—129°, löst sich leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe.

0,1042 g gaben 0,2549 CO_2 und 0,0370 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_8O_4$	Gef.
C	66,66	66,71
H	3,73	3,97

Aus der rotbraunen alkalischen Lösung krystallisiert das in überschüssiger Natronlauge schwer lösliche *Mononatriumsalz* in gelbbraunen Nädelchen aus; es wurde zur Analyse aus Alkohol umkrystallisiert und im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1887 g gaben 0,0581 Na_2SO_4.

	Ber. für $C_{12}H_7O_4Na$	Gef.
Na	9,66	9,96

Ein *Phenylhydrazon* wurde aus essigsaurer Lösung mit der äquivalenten Menge Phenylhydrazin erhalten, es krystallisiert in bordeauxroten Nädelchen vom Schmelzpunkt 165°.

0,1581 g gaben 13,6 ccm Stickgas bei 23° u. 717 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{14}O_3N_2$	Gef.
N	9,15	9,36

[1]) Vgl. die Zusammensetzung des Natriumsalzes der Methyldioxynaphthochinoncarbonsäure, diese Annalen **399**, 18 (1913).

Digitized by Google

Kocht man die Eisessiglösung des Acetooxynaphthochinons 10 Minuten am Rückflußkühler mit überschüssigem Brom, so scheiden sich beim Verdunsten Krystalle aus, die sich als *3-Brom-2-oxynaphthochinon* erwiesen. Eigenschaften und Schmelzpunkt stimmten mit einem Vergleichspräparat überein. Es wird demnach die Acetylgruppe eliminiert und durch Brom ersetzt.

4,70 mg gaben 8,16 CO_2 und 0,95 H_2O.
6,067 mg „ 4,56 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_5O_3Br$	Gef.
C	47,43	47,35
H	1,98	2,26
Br	31,62	31,98

III. Über Anthradichinone;

von *Otto Dimroth* und *Ernst Schultze.*

Durch gelinde Oxydation wurden aus *Carminsäure*[1]), *Kermessäure*[2]) und *Laccainsäure*[3]) höchst labile Produkte erhalten, die einerseits leicht einer weitergehenden Oxydation anheimfallen, anderseits durch alle Reduktionsmittel sofort wieder in die ursprünglichen Farbstoffe zurückverwandelt werden. Es ist überaus wahrscheinlich, daß diese Verbindungen, die wir bis jetzt nicht in reinem Zustand isoliert haben, zur Gruppe der *Anthradichinone* gehören. Solche Stoffe sind in den Patentschriften über Anthrachinonfarbstoffe[4]) häufig erwähnt; sie entstehen durch geeignete Oxydation von Polyoxy-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1626 (1909); diese Annalen **399**, 17 (1913).

[2]) Scheurer, Inaug.-Diss. München 1912, S. 32.

[3]) Diese Annalen **399**, 77 (1913).

[4]) D.R.-P. 66153, 68113, 68114, 68123, 258566, 272301.

Digitized by Google

anthrachinonen, Alizarinpentacyanin, Hexaoxyanthrachinon, auch aus Alizarinbordeaux, Oxychrysazin und Anthrachrysin. Es schien uns wünschenswert, die Grundsubstanzen dieser Körperklassen, das 1,4,9,10- und das 1,2,9,10-Anthradichinon kennen zu lernen.

Diese Arbeit wurde im Jahre 1913/14 ausgeführt[1]), bedürfte jedoch noch mancher Ergänzungen, die auszuführen bis jetzt aber nicht möglich war. Inzwischen hat nun R. Lesser[2]) das 1,4,9,10-Anthradichinon dargestellt, doch ist die Veröffentlichung unserer Versuche dadurch nicht überflüssig geworden, da die Beschreibung Lessers in vielen Punkten der Korrektur bedarf.

Lesser oxydierte *Chinizarin* nach der Willstätter-Kalbschen Methode in Benzollösung mit Bleisuperoxyd; was er dabei erhielt, war jedenfalls ein Gemenge von Chinizarin mit Dichinon. In reinem Zustand und bequemer läßt sich die Substanz auf folgende Weise darstellen:

0,8 g Chinizarin werden in 16 ccm kochendem Eisessig gelöst, und durch rasches Abkühlen in fein verteilter Form wieder abgeschieden. Zu dieser Suspension gibt man bei Zimmertemperatur 4 g Bleisuperoxyd. Die Oxydation ist beendet, wenn eine Probe beim Verdünnen mit viel Wasser vollkommen klar bleibt, auf Zusatz von schwefliger Säure aber sofort sich Flocken von Chinizarin abscheiden. Die Lösung hat braungelbe Farbe und ist einige Zeit haltbar. Auf Zusatz von wenig Wasser scheidet sich das Chinon krystallinisch ab, doch färben sich die Krystalle bald rötlich, indem sich Chinizarin zurückbildet. Man vermeidet deshalb den Wasserzusatz und fällt das Chinon durch Ligroin aus, von dem man eine nicht zu kleine Menge auf einmal zugibt. Der Niederschlag wird sofort filtriert und auf Ton abgepreßt, er hat dann schmutzig-strohgelbe Farbe. Die Ausbeute

---

[1]) Ernst Schultze, Inaug.-Dissert. Greifswald 1914 (Mai).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 47, 2526 (1914), Juli.

Digitized by Google

beträgt 70—80 Proz. des Ausgangsmaterials. Zur Reinigung löst man in Benzol und fällt mit Ligroin aus. So erhält man strohgelbe Nadeln, die sich leicht in Chloroform und Aceton, weniger in Benzol und Alkohol, sehr schwer in Ligroin und Wasser lösen und in trocknem Zustand beliebig lange haltbar sind.

Die Lösungen haben gelbe Farbe, die charakteristische Fluorescenz des Chinizarins fehlt. Nach Lesser soll Chinizarinchinon braunrote Nadeln bilden, die Lösungen gelbrote bis braunrote Farbe und eine viel stärkere Fluorescenz als Chinizarin besitzen. Wenn man sie in ein auf 205° vorgewärmtes Bad eintaucht und nicht zu langsam weiter erhöht, so schmilzt die Substanz unter Zersetzung bei 211—213°, während Lesser einen Schmelzpunkt gegen 185° findet.

Das Dichinon oxydiert Hydrochinon zu Chinhydron, Jodwasserstoffsäure zu Jod und wird auch durch schweflige Säure sehr rasch zu Chinizarin reduziert. Aber auch ohne Reduktionsmittel wird in wäßriger Lösung oder Suspension langsam beim Stehen in der Kälte, sofort beim Kochen Chinizarin gebildet. Diese Reduktion wird dadurch ermöglicht, daß ein anderer Teil der Substanz zu Phthalsäure oxydiert wird, die sich aus dem Filtrat leicht isolieren läßt.

Zur Analyse wurde das *1,4,9,10-Anthradichinon* im Hochvakuum getrocknet.

0,2066 g gaben 0,5331 CO_2 und 0,0477 H_2O.
0,1821 g „ 0,4714 CO_2 „ 0,0409 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_6O_4$	Gef.	
C	70,59	70,37	70,60
H	2,52	2,58	2,51

Doch ist natürlich die Elementaranalyse für die Reinheit der Substanz nicht entscheidend, sondern nur die Bestimmung des Oxydationswertes, die von Lesser unterlassen wurde.

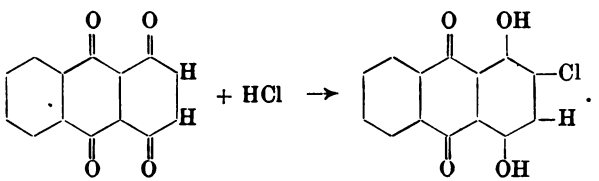
Zu diesem Zweck löst man das Dichinon in Chloro-

Digitized by Google

form, verdünnt mit Alkohol und Wasser, setzt Jodkalium zu und titriert mit $^n/_{10}$ Thiosulfat.

0,1522 g verbrauchten 12,30 ccm statt 12,79.
0,2034 g „ 17,0 ccm „ 17,09.

Das *Chinizarinchinon* zeigt die charakteristischen Additionsreaktionen der Chinone. Leitet man in die durch Oxydation von Chinizarin mit Bleisuperoxyd erhaltene Eisessiglösung Chlorwasserstoff ein, so scheiden sich neben Bleichlorid rote Krystalle von *3-Chlorchinizarin* ab.



Es krystallisiert aus Toluol in rubinglänzenden Täfelchen zum Schmelzp. 239—240°, löst sich in Schwefelsäure fast mit derselben Farbe und Fluorescenz wie Chinizarin, auf Zusatz von Borsäure wird die Lösung blaustichiger. Die Lösung in Natronlauge ist blaustichiger als die von Chinizarin. Chlorchinizarin[1]) besitzt das charakteristische Absorptionsspektrum des Chinizarins, nur sind die Streifen etwas nach dem roten Ende verschoben.

Die Maxima der Hauptstreifen liegen in konzentrierter Schwefelsäure bei 550 und 512 $\mu\mu$ (Chinizarin 548 und 510); in borsäurehaltiger Schwefelsäure bei 555, 515, 480 (Chinizarin 547, 509, 475), in Natronlauge bei 603 und 560 (Chinizarin bei 596 und 554).

4,891 mg gaben 2,721 AgCl.

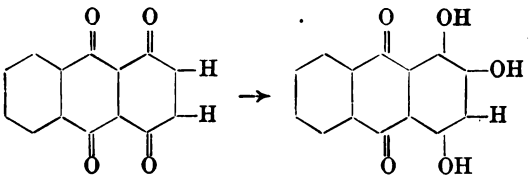
	Ber. für $C_{14}H_7O_4Cl$	Gef.
Cl	12,99	13,76

Reines *Chinizarinchinon* löst sich in konzentrierter

[1]) Unsere Substanz ist jedenfalls identisch mit dem im D.R.-P. 114119 beschriebenen, aus Chinizarin und Chlor in Eisessiglösung erhaltenen Chlorchinizarin.

Digitized by Google

Schwefelsäure nicht, wie Lesser angibt, mit der Farbe des *Chinizarins*, sondern mit der blaustichigeren Farbe des *Purpurins*. Diese Umwandlung von Chinizarinchinon in Purpurin



ist ganz analog der von Thiele entdeckten Bildung von Oxyhydrochinon aus Benzochinon und gibt einen Einblick in den Mechanismus der technischen Purpurinsynthese durch Oxydation von Alizarin (oder Chinizarin) mit Braunstein in schwefelsaurer Lösung. Das erste Oxydationsprodukt ist — auch beim Alizarin — ein Chinon, das unter den Bedingungen der Reaktion sofort in Purpurin umgelagert wird. Auch aus der Eisessiglösung des Chinizarinchinons kann Purpurin leicht durch Zutropfen von konzentrierter Schwefelsäure in reiner Form erhalten werden.

Oxydation des Alizarins.

0,2 g Alizarin wurden in 16 ccm Eisessig kochend gelöst, die Lösung rasch abgekühlt, mit dem gleichen Volum Äther verdünnt und in eine Kältemischung gestellt. Gibt man dazu 2—2,5 g Bleisuperoxyd, so erfolgt die Oxydation sehr rasch, was, wie beim Chinizarin, durch Verdünnen einer Probe mit Wasser zu erkennen ist. Filtriert man alsbald in ein vorgekühltes Gefäß, so hat die Lösung strohgelbe Farbe, verfärbt sich jedoch schnell unter Abscheidung eines dunkelbraunen Niederschlags, welcher der Hauptsache nach aus Alizarin besteht. Schweflige Säure scheidet sofort Alizarin ab, Jodkaliumlösung wird oxydiert. Doch konnte nie der volle Titer erhalten werden und in 5—10 Minuten ist der Oxydationswert auf die Hälfte gesunken. Aus diesem

Digitized by Google

Grunde ist uns die Isolierung des 1,2,9,10-Anthradichinons vorläufig nicht gelungen. Es ist also das Orthochinon viel labiler als das Parachinon, ebenso wie bei den einfachen Benzochinonen; beide Anthradichinone sind aber unbeständiger als die beiden Benzochinone.

Leitet man in die Eisessig-Ätherlösung des Alizarinchinons Chlorwasserstoff, so entsteht *Chloralizarin*, durch Zutropfen von Schwefelsäure wird *Purpurin* gebildet.

Über einige Pyrrolabkömmlinge;

von *G. Karl Almström.*

[Dritte Mitteilung.]

[Mitteilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Upsala.]

(Eingelaufen am 30. Dezember 1915.)

Allgemeiner Teil.

In der zweiten Mitteilung[1]) wurde gezeigt, daß die Knorrsche Synthese von Pyrrolderivaten aus β-Diketonen und Aminoketonen auch auf Aminoketone mit sekundärer Aminogruppe übertragbar ist. Knorr[2]) hat aber außerdem Pyrrolverbindungen aus β-Ketonsäureestern und Aminoketonen dargestellt. Ich habe es versucht, auch diese Reaktion auf Aminoketone mit sekundärer Aminogruppe zu übertragen, und bin zu dem Ergebnis gekommen, daß zwar Pyrrolderivate erhalten werden können, daß diese aber in manchen Fällen durch eine ganz unerwartete Reaktion entstanden sind.

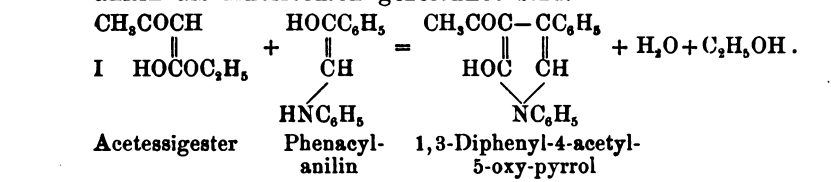
---

[1]) Diese Annalen **409**, 291 (1915).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2998 (1902).

Digitized by Google

Nach Analogie mit den Knorrschen Synthesen sollte man durch Kondensation von Acetessigester mit Phenacylanilin einen Pyrrolcarbonsäureester gewinnen, jedoch entsteht in Eisessig kein krystallisierter Körper. Werden die Komponenten aber ohne Lösungsmittel erhitzt, so entsteht ein schön krystallisierter Körper von der Zusammensetzung $C_{18}H_{15}O_2N$, der somit nicht der zu erwartende Pyrrolcarbonsäureester ist. Er gibt ein Oxim, und beim Digerieren mit mäßig konz. Schwefelsäure zerfällt er leicht in Essigsäure und 1,3-Diphenylpyrrolon(-5). — Die eingehende Erforschung der Konstitution und der Umsetzungen dieses Pyrrolons wird zusammenhängend weiter unten beschrieben. — Der aus Acetessigester und Phenacylanilin entstandene Körper muß demgemäß nach Reaktionsschema I entstanden sein, in dem sowohl der Acetessigester wie das Phenacylanilin als Enolformen gezeichnet sind.



I

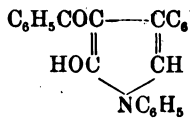
Acetessigester — Phenacylanilin — 1,3-Diphenyl-4-acetyl-5-oxy-pyrrol

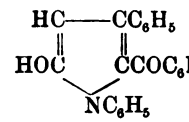
Zwar könnte man der Substanz die Konstitution des tautomeren 1,3-Diphenyl-4-acetylpyrrolons(-5) zuschreiben; sie besitzt aber ganz entschieden Phenoleigenschaften, ist in Alkalien, wenn auch ziemlich schwer, löslich und wird aus den alkalischen Lösungen von Kohlensäure ausgefällt. Der Körper ist wie die bisher bekannten Oxypyrrole[1]) gelb gefärbt. Seine alkoholische Lösung wird von Ferrichlorid stark gefärbt und gegen Brom und Permanganat verhält er sich wie ein ungesättigter Körper. Er gibt eine Natriumverbindung, die aus Wasser mit 1 Mol. Wasser und aus Alkohol mit 1 Mol. Alkohol krystallisiert. Er stellt demgemäß das 1,3-Diphenyl-4-acetyl-5-oxypyrrol dar.

[1]) Widman, diese Annalen **400**. 119 (1913); Benary und Silbermann, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1363 (1913).

Digitized by Google

Benzoylessigsaures Methyl und Äthyl gaben, in derselben Weise mit Phenacylanilin erhitzt, eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{23}H_{17}O_2N$, die leicht in Benzoesäure und 1,3-Diphenylpyrrolon(-5) zerlegt wird, ein Oxim gibt und Phenoleigenschaften zeigt. Für diesen Körper sind zwei Formeln (II und III) denkbar. Zugunsten der Formel II spricht die Analogie mit der Formel I; die Entstehung eines Körpers von der Formel III ähnelt aber der Bildung des 3,5-Dimethyl-2-benzoylpyrrols, die ich früher[1]) beschrieben habe.

II  .

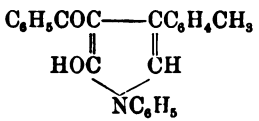
III  .

1,3-Diphenyl-4-benzoyl-5-oxypyrrol

Nach II stammt die Benzoesäure aus dem Benzoylessigester, nach III aber aus dem Phenacylanilin. Wendet man deshalb ein in der betreffenden Phenylgruppe substituiertes Phenacylanilin anstatt des Phenacylanilins an, so kann man zwischen den Formeln II und III eine Entscheidung treffen, weil dann bei der Zerlegung mit Schwefelsäure nach III eine substituierte Benzoesäure, nach II aber die Benzoesäure selbst entstehen muß. Zu diesem Zwecke wurde das p-Methylphenacylanilin sowohl mit Acetessigester, als mit Benzoylessigester kombiniert. Die Reaktion mit Acetessigester verläuft ähnlich der Reaktion I. Es wurde ein Körper mit Phenoleigenschaften von der Zusammensetzung $C_{19}H_{17}O_2N$ erhalten, der ein Oxim gibt. Dieser Körper stellt somit das 1-Phenyl-3-p-tolyl-4-acetyl-5-oxypyrrol dar und wird von Schwefelsäure in Essigsäure und 1-Phenyl-3-p-tolylpyrrolon(-5) zerlegt. Die mit Benzoylessigester erhaltene Verbindung $C_{24}H_{19}O_2N$ wurde leicht in *Benzoesäure* und 1-Phenyl-3-p-tolylpyrrolon(-5) gespalten und stellt demgemäß das 1-Phenyl-3-p-tolyl-4-benzoyl-5-oxypyrrol (IV) dar.

[1]) Diese Annalen **409**, 294 (1915).

Digitized by Google

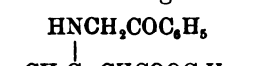
IV 

1-Phenyl-3-p-tolyl-4-benzoyl-5-oxypyrrol

Da die Reaktionen des Benzoylessigesters mit dem Phenacylanilin und dem Methylphenacylanilin wohl ganz analog verlaufen, muß man unter den Formeln II und III die erstgenannte vorziehen und das Produkt der Reaktion zwischen Benzoylessigester und Phenacylanilin als das 1,3-Diphenyl-4-benzoyl-5-oxypyrrol auffassen.

Die genannten Oxypyrrole wurden erhalten durch Erhitzen der Ausgangsmaterialien ohne Gegenwart eines anderen Körpers, der als Lösungsmittel dienen konnte. Bei den Synthesen von Pyrrolverbindungen durch Kondensationsreaktionen wendet man im allgemeinen eine andere Substanz als die Ausgangsmaterialien als Lösungsmittel an. Um zu entscheiden, ob bei geeigneten Ausgangsmaterialien und ohne Gegenwart einer anderen Substanz als Lösungsmittel andere Oxypyrrole erhalten werden können, wurde die Reaktion des Acetessigesters mit dem ω-Aminoacetophenon studiert.

Aus diesen Substanzen haben Knorr und Lange[1]) durch Erhitzen mit Essigsäure den 3-Phenyl-5-methylpyrrol-4-carbonsäureester hergestellt. Wenn die Reaktion ohne Gegenwart eines besonderen Lösungsmittels verschieden verliefe, könnte dabei möglicherweise ein Oxypyrrol entstehen. Dies war indessen nicht der Fall, sondern das Reaktionsprodukt erwies sich als β-Phenacylaminocrotonsäureester (V) dadurch, daß es schon beim Behandeln mit heißem Eisessig in den 3-Phenyl-5-methylpyrrol-4-carbonsäureester übergeführt wurde.

V 

β-Phenacylaminocrotonsäureester

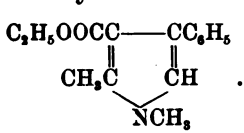
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3002 (1902).

Digitized by Google

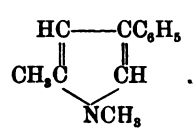
Das Endprodukt war demgemäß dasselbe, wenn man mit oder ohne Lösungsmittel arbeitete. Es scheint, als könnte die Veränderung in den Reaktionsbedingungen in diesem Falle keine Veränderung in der Reaktion hervorrufen; dies war auch der Fall bei der untenstehenden Reaktion.

Das Phenacylamin (*ω*-Aminoacetophenon), dessen Aminogruppe primär ist, reagiert also nicht unter Bildung von Oxypyrrolen, das Phenacylanilin aber, dessen Aminogruppe sekundär ist, gibt zur Entstehung von Oxypyrrolen Anlaß. Es war deshalb von Interesse zu untersuchen, wie andere Aminoketone mit sekundärer Aminogruppe sich in dieser Hinsicht verhielten; ich studierte also die Reaktion zwischen Acetessigester und Phenacylmethylamin, dessen bromwasserstoffsaures Salz[1]) zu diesem Zwecke hergestellt wurde.

Das Phenacylmethylamin reagiert leicht mit Acetessigester, sowohl in Eisessig als Lösungsmittel, wie auch ohne besonderes Lösungsmittel. Das Produkt ist der 1,5-Dimethyl-3-phenylpyrrol-4-carbonsäureester (VI). Durch Verseifung des Esters wurde die entsprechende Carbonsäure erhalten, die unter Kohlendioxydabspaltung leicht in 1,5-Dimethyl-3-phenylpyrrol (VII) übergeht, das die Fichtenspanreaktion zeigt. Die Konstitution der drei letztgenannten Verbindungen geht ohne weiteres aus ihren Synthesen hervor.

VI 

1,5-Dimethyl-3-phenyl-pyrrol-4-carbonsäureester

VII 

1,5-Dimethyl-3-phenyl-pyrrol

Das sekundäre Amin Phenacylmethylamin gibt demgemäß zur Entstehung von Oxypyrrolen keinen Anlaß, sondern reagiert in dieser Hinsicht wie das primäre

[1]) Diese Annalen **409**, 300 (1915).

Digitized by Google

Phenacylamin. Die Verschiedenheit zwischen diesen Aminen und den Phenacylanilinen liegt in den Atomgruppen, die außer dem Phenacyl an Stickstoff gebunden sind. Es ist also die Phenylgruppe, die in den Phenacylanilinen am Stickstoffatom gebunden ist, die es bewirkt, daß diese Verbindungen unter Entstehung von Oxypyrrolen reagieren können. Die Vermutung, daß auch andere aromatische Gruppen einen ähnlichen Einfluß besitzen, wurde dadurch bestätigt, daß das β-Naphthylphenacylamin mit Acetessigester unter Entstehung eines Oxypyrrols, des 1-β-Naphthyl-3-phenyl-4-acetyl-5-oxypyrrols, reagiert. Diese Verbindung gibt ein Oxim und wird leicht in Essigsäure und 1-β-Naphthyl-3-phenylpyrrolon-(5) zerlegt.

Drei der obengenannten Verbindungen, das 1,3-Diphenyl-4-acetyl-5-oxypyrrol, das 1,3-Diphenyl-4-benzoyl-5-oxypyrrol und das 1-β-Naphthyl-3-phenyl-4-acetyl-5-oxypyrrol, wurden in einer früheren Publikation[1]) irrigerweise als die entsprechenden 5-Äthoxypyrrole aufgefaßt. Bei den zwei letztgenannten Verbindungen sind die Unterschiede der Zusammensetzungen der Oxy- und der Äthoxyverbindungen wie auch ihrer Oxime so klein, daß die Analysen fast ebensogut für die eine wie für die andere Zusammensetzung sprachen. Der Irrtum wurde dadurch hervorgerufen, daß die Analysen der erstgenannten Verbindung und ihres Oxims zu viel Wasserstoff und Kohlenstoff ergaben, was wohl dadurch erklärt werden kann, daß nach der älteren Form der Dennstedtschen Analysenmethode (nur Bleisuperoxyd und keine Mennige im Rohre) bei stickstoffhaltigen Substanzen die Wasserstoff- und Kohlenstoffwerte zuweilen zu hoch ausfallen.[2])

---

[1]) Almström, Dissertation. Upsala 1914.

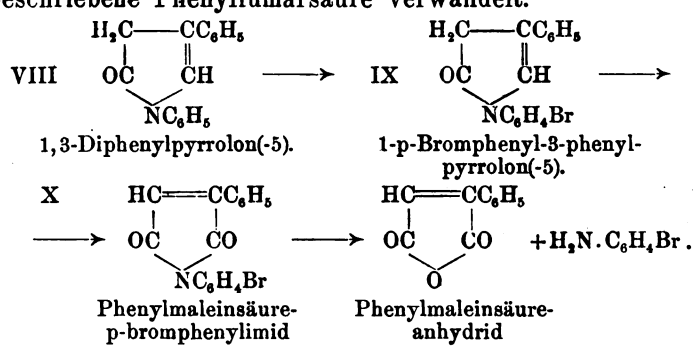
[2]) Dennstedt u. Hassler, Chemiker-Zeitung **33**, 133 (1909).

Digitized by Google

Ein Versuch, eine Pyrrolverbindung durch Kochen von Phenacylanilin mit Phenylessigester zu synthetisieren, gab kein krystallisierendes Produkt.

Das Phenacylanilin wurde durch Kochen mit Oxalessigester in Diphenacylphenylamin, $(C_6H_5COCH_2)_2N.C_6H_5$, verwandelt. Die Konstitution dieser bereits von Braun[1]) erwähnten Verbindung geht daraus hervor, daß der Körper leicht aus Phenacylanilin und ω-Chloracetophenon synthetisiert werden kann.

Das 1,3-Diphenylpyrrolon(-5) entsteht, wie oben erwähnt ist, aus dem 1,3-Diphenyl-4-acetyl-5-oxypyrrol und aus dem 1,3-Diphenyl-4-benzoyl-5-oxypyrrol beim Behandeln mit mäßig konz. Schwefelsäure. Aus der erstgenannten Verbindung wurde das Pyrrolon erhalten auch beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure, Hydrazinhydrat oder Hydroxylamin. Außerdem entsteht das Pyrrolon beim Kochen von Phenacylanilin mit Malonsäureester oder Acetondicarbonsäureester. Die Konstitution des Pyrrolons (VIII) ergibt sich daraus, daß es nach Austausch eines Wasserstoffatoms gegen Brom zu dem p-Bromphenylimid (X) der Phenylmaleinsäure oxydiert werden kann, das leicht in p-Bromanilin und Phenylmaleinsäureanhydrid gespalten werden kann. Das Phenylmaleinsäureanhydrid wurde dabei teilweise in die von mir[2]) beschriebene Phenylfumarsäure verwandelt.



1,3-Diphenylpyrrolon(-5).

1-p-Bromphenyl-3-phenylpyrrolon(-5).

Phenylmaleinsäure-p-bromphenylimid

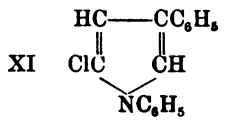
Phenylmaleinsäureanhydrid

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 41, 2144 (1908).

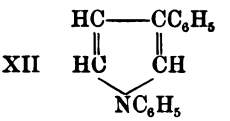
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 48, 2009 (1915).

Digitized by Google

Das Pyrrolon, das auch als das tautomere 1,3-Diphenyl-5-oxypyrrol aufgefaßt werden kann, zeigt in der Tat keine Phenoleigenschaften. Es löst sich nicht in Alkalien, reagiert nicht mit Acetylchlorid und seine alkoholische Lösung wird von Ferrichlorid nicht gefärbt. Mit Phosphortrichlorid erhitzt, liefert es jedoch das 1,3-Diphenyl-5-chlorpyrrol (XI), das bei der Reduktion in das 1,3-Diphenylpyrrol (XII) übergeführt wird.



XI 1,3-Diphenyl-5-chlorpyrrol



XII 1,3-Diphenylpyrrol

Es verdient hervorgehoben zu werden, daß dieses Diphenylpyrrol die Fichtenspanreaktion zeigt. Dies ist auch der Fall mit dem von mir[1]) beschriebenen 1,3,5-Triphenylpyrrol. Das 1,4,5-Triphenylpyrrol[2]) und das 1,2,5-Triphenylpyrrol[3]) dagegen, in denen die Phenylgruppen sich in benachbarter Stellung befinden, geben, wie ich gefunden habe, keine Fichtenspanreaktion.

Bei der Oxydation liefert das 1,3-Diphenylpyrrolon das Phenylmaleinsäurephenylimid. Da diese Verbindung in nur schlechter Ausbeute erhalten wurde, wurde sie nicht weiter verarbeitet.

Beim Versuche, das Pyrrolon durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und einigen Tropfen Phosphoroxychlorid und nachheriges Behandeln mit Wasser in ein Chlorpyrrol überzuführen, wurde das Phenylchlormaleinsäurephenylimid (XIII) erhalten. Man kann annehmen, daß bei dieser Reaktion, die weiter unten besprochen wird, zuerst eine Verbindung von der Konstitution (XIV) gebildet wird, und daß diese bei der Einwirkung von

---

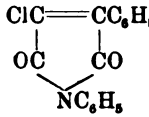
[1]) Diese Annalen **400**, 143 (1913).

[2]) Diese Annalen **400**, 146 (1913).

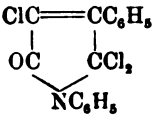
[3]) Baumann, Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 1491 (1887); Kapf und Paal, a. a. O. **21**, 3062 (1888).

Digitized by Google

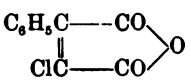
Wasser das Phenylimid (XIII) liefert. Das Phenylimid wird

XIII 

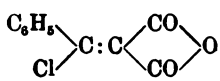
Phenylchlormaleinsäure-phenylimid

XIV 

von Alkalien in Anilin und Phenylchlormaleinsäureanhydrid zerlegt. Dieses Säureanhydrid besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_5O_3Cl$. Es gibt bei der Oxydation Benzoesäure, deshalb kann das Chloratom nicht am Benzolkern gebunden sein. Das Säureanhydrid ist eine ungesättigte Verbindung, und es muß sich deshalb im Molekül eine doppelte Bindung befinden. Beim Titrieren verhält sich das Säureanhydrid wie eine zweibasische Säure und das Chloratom wird von Natronlauge nicht entfernt. Da die Verbindung nur drei Sauerstoffatome enthält, muß sie demgemäß das Anhydrid einer zweibasischen Säure sein. Für dieses Anhydrid sind nur zwei Formeln denkbar (XV und XVI):

XV 

Phenylchlormaleinsäure-anhydrid

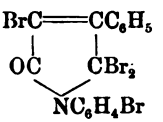
XVI 

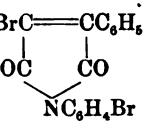
Gegen die Malonsäureformel XVI spricht der Umstand, daß die Säure sehr leicht in das Anhydrid übergeht. Diese Eigenschaft, die den Malonsäuren nicht zukommt, ist kennzeichnend für die Maleinsäuren. Die Verbindung stellt somit das Phenylchlormaleinsäureanhydrid (XV) dar. Diese Reaktionsfolge liefert noch einen Beweis für die Konstitution des 1,3-Diphenylpyrrolons(-5).

Die eigentümliche Reaktion, die bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Pyrrolon stattfindet, veranlaßte mich, auch die Einwirkung von Brom zu untersuchen. Wie schon erwähnt wurde, wird das

Digitized by Google

Pyrrolon leicht in das 1-p-Bromphenyl-3-phenylpyrrolon(-5) (IX) übergeführt. Diese Verbindung aber reagiert nur träge mit Brom. Erst in siedendem Eisessig entfärbt sie Brom, und zwar 3 Mol. Auch hier kann man ein Zwischenprodukt (XVII) annehmen, denn beim Versetzen der Lösung mit Wasser erhält man das p-Bromphenylimid der Phenylbrommaleinsäure (XVIII).

XVII 

XVIII 

Phenylbrommaleinsäure-p-bromphenylimid

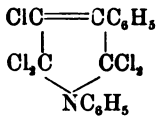
Dieser Körper tritt in zwei verschiedenen, ineinander überführbaren Modifikationen auf. Natriumäthylat zerlegt den Körper. Es wird p-Bromanilin in Freiheit gesetzt, gleichzeitig wird das andere Bromatom durch Äthoxyl ersetzt und es entsteht das von Volhard und Henke[1]) beschriebene Phenyläthoxylmaleinsäureanhydrid, das durch Analyse und durch den charakteristischen Schmelzpunkt des Ammoniumsalzes identifiziert wurde.

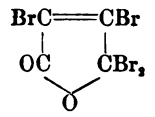
Die Produkte der Einwirkung von Brom auf das Pyrrolon ähneln demgemäß den Produkten, die bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid entstanden. In beiden Fällen wurde also teils Wasserstoff gegen Halogen vertauscht, teils fand auch Oxydation statt. Da die Reaktionen in Abwesenheit von Oxydationsmitteln verlaufen und auch Oxydation durch die Luft ausgeschlossen ist, muß man annehmen, daß diese Oxydation dadurch zustande kommt, daß zuerst Wasserstoff gegen Halogen vertauscht wird (Formeln XIV und XVII), und daß Halogen beim Behandeln mit Wasser durch Sauerstoff ersetzt wird. Indessen kann bei der Formel XIV auch der Sauerstoff gegen Chlor substituiert sein und dem Zwischenprodukt kommt dann die Formel XIX zu.

---

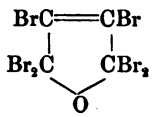
[1]) Diese Annalen **282**, 81 (1894).

Digitized by Google

XIX 

XX 

Dibrommaleinsäure-bromid

XXI 

Tetrabromfuran-dibromid

Es scheint ganz unerwartet, daß die Verbindungen XVII und XIV bzw. XIX Halogen so leicht gegen Sauerstoff austauschen können. Eine ähnliche Reaktion kennt man nicht in der Pyrrolreihe. In der Furanreihe aber sind solche Reaktionen bekannt. Das von Hill und Cornelison[1]) durch Einwirkung von Brom auf Dibromcrotonlacton hergestellte Dibrommaleinsäurebromid, dem Torrey[2]) die Formel XX zugeschrieben hat, reagiert mit Wasser unter Bildung von Dibrommaleinsäure. Das von Hill und Hartshorn[3]) durch Einwirkung von Brom auf Tetrabromfuran hergestellte Tetrabromfurandibromid, dem man die Formel XXI zuschreiben muß, wird von siedendem Wasser in Dibrommaleinsäure übergeführt. — Die Formeln XX und XXI stellen Bromderivate von Maleinsäureanhydriden dar, die Formeln XIV, XVII und XIX Halogenderivate von Maleinsäurephenylimiden. Da die erstgenannten Bromderivate bei der Einwirkung von Wasser Brom gegen Sauerstoff vertauschen, scheint es angemessen anzunehmen, daß auch die Halogenderivate der Phenylimide unter ähnlichen Bedingungen mit Wasser reagieren können.

Beim Versuche, den Körper XVII zu erhalten, entstand eine bromhaltige Verbindung $C_{16}H_{11}ONBr_4$(?), die jedoch beim Kochen mit Wasser kein Brom abspaltete und deshalb nicht weiter untersucht wurde.

Die oben erwähnten Verbindungen, das Phenylimid und das Anhydrid der Phenylchlormaleinsäure und das

[1]) Amer. chem. Journ. **16**, 207 (1894).
[2]) Amer. chem. Journ. **19**, 668 (1897).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 450 (1885).

Digitized by Google

Phenylmaleinsäure-p-bromphenylimid, zeigen ihren ungesättigten Zustand dadurch, daß sie in Aceton gelöst Permanganat reduzieren. In Eisessig gelöst, absorbieren sie dagegen kein Brom. Reimer[1]) fand, daß auch das Diphenylmaleinsäureanhydrid Brom nicht absorbiert. Ebenso verhält sich, wie ich gefunden habe, das Imid und das Phenylimid der Diphenylmaleinsäure, wie auch das Dicyanstilben. Durch Erweiterung der Wernerschen[2]) Anschauungen über das Triphenylmethyl erklären Schmidlin und Escher[3]) das Ausbleiben dieser Reaktion beim Tetraphenyläthylen, und ihre Erklärungsweise läßt sich auch auf die obengenannten Verbindungen folgendermaßen übertragen: Die mit den Äthylenkohlenstoffatomen verknüpften Atomgruppen absorbieren mehr als vier Valenzeinheiten, es bleibt keine vollwertige Doppelbindung mehr zurück, sondern nur eine vollwertige Valenz nebst einer Restvalenz.

Experimenteller Teil.

1,3-Diphenyl-4-acetyl-5-oxypyrrol (I).

10 g Phenacylanilin wurden in einem offenen Kolben 1 Stunde mit 15 g Acetessigester gelinde gekocht. Beim Versetzen mit Alkohol erstarrte das Reaktionsprodukt. Es wurde aus Eisessig umkrystallisiert und schied sich in gelben, platten Säulen ab, die bei 111—112° schmolzen und 10,1 g wogen.

0,1824 g gaben nach Dennstedt 0,0943 H_2O u. 0,5241 CO_2.
0,1760 g „ „ „ 0,0893 H_2O „ 0,5040 CO_2.
3,780 mg „ „ Pregl 1,76 H_2O „ 10,81 CO_2.
5,121 mg „ „ „ 0,227 ccm trocknes Stickgas bei 20° und 757 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{15}O_2N$		Gef.	
C	77,95	78,36	78,10	78,00
H	5,46	5,79	5,68	5,21
N	5,06		5,14	

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 745 (1880).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1278 (1906).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1155 (1910).

Digitized by Google

Diese Verbindung löst sich leicht in Benzol und Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol und schwer in Ligroin. Die Lösung in Aceton reduziert leicht Permanganat und die Lösung in Eisessig absorbiert Brom. Die Verbindung wurde beim 4-stündigen Kochen mit Natronlauge oder Natriumäthylat nicht zerlegt. Sie reagiert nicht mit Benzaldehyd beim Kochen mit Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung. Ein Versuch, die Verbindung mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure zu acetylieren, gab kein krystallisiertes Produkt. Ihre alkoholische Lösung wird von Ferrichlorid dunkelgrün gefärbt. Die Verbindung löst sich ziemlich schwer in Natronlauge, sie wird aber von Kohlendioxyd wieder ausgefällt. Sie entsteht auch beim Kochen von Phenacylanilin mit acetessigsaurem Methyl. Wurde aber Phenacylanilin mit Acetessigester und Eisessig gekocht, konnte kein krystallisiertes Produkt isoliert werden.

Oxim. Das eben beschriebene Acetylpyrrol wurde, in Eisessig gelöst, mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat 30 Minuten gekocht. Das Oxim wurde mit Wasser ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisiert. Es stellt dicke, rhombische, fast farblose Tafeln dar, die unter Zersetzung bei 188° schmelzen.

3,941 mg gaben 2,02 H_2O und 10,64 CO_2.
4,683 mg „ 2,37 H_2O „ 12,65 CO_2.
4,051 mg „ 0,328 ccm trocknes Stickgas bei 18° und 775 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{16}O_2N_2$	Gef.	
C	73,93	73,63	73,67
H	5,52	5,74	5,66
N	9,59	9,68	

Das Oxim löst sich in schwach erwärmter Natronlauge und wird von Essigsäure wieder ausgefällt.

Natriumsalz. Das Acetylpyrrol verwandelte sich beim Erwärmen mit Natronlauge in weiße, feine, nadelförmige Krystalle, die mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wurden.

Digitized by Google

0,2617 g gaben 0,0571 Na_2SO_4.
0,3941 g „ 0,0883 Na_2SO_4.

Ber. für $C_{18}H_{14}O_2NNa, H_2O$		Gef.	
Na	7,25	7,06	7,25

Dieses Salz löst sich ziemlich schwer in heißem Wasser. Beim Erhitzen bis 100° wurde es schnell unter Dunkelfärbung zerlegt. Auch bei gewöhnlicher Temperatur nimmt es nach einigen Tagen eine dunklere Farbe an. Der Zersetzlichkeit wegen konnte das Krystallwasser nicht bestimmt werden.

Wird das Acetyloxypyrrol mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung behandelt, entsteht ein ähnliches Salz. Es löst sich einigermaßen leicht in siedendem Alkohol, so daß es umkrystallisiert werden konnte.

0,3224 g gaben 0,0662 Na_2SO_4.
0,4123 g „ 0,0847 Na_2SO_4.

Ber. für $C_{18}H_{14}O_2NNa, C_2H_5OH$		Gef.	
Na	6,66	6,65	6,65

Dieses Salz ist sehr zersetzlich und nimmt nach einigen Tagen eine dunkelgrüne Farbe an. Aus diesen beiden Salzen wird das Oxypyrrol durch Säuren leicht wiedergewonnen.

1, 3-Diphenyl-4-benzoyl-5-oxypyrrol (II).

5 g Phenacylanilin wurden in einem offenen Kolben mit 7,5 g benzoylessigsaurem Äthyl 30 Minuten gelinde gekocht. Beim Versetzen der Reaktionsmasse mit Alkohol krystallisierte die neue Verbindung, die aus Eisessig umkrystallisiert wurde. Dicke, rhombische, hellgelbe Tafeln, die bei 167—168° schmelzen, Ausbeute 5,2 g.

0,1785 g gaben 0,0862 H_2O und 0,5332 CO_2.
0,1943 g „ 0,0915 H_2O „ 0,5790 CO_2.
0,2243 g „ 8,20 ccm trocknes Stickgas bei 19° u. 744 mm Druck.

Ber. für $C_{22}H_{17}O_2N$		Gef.	
C	81,39	81,47	81,27
H	5,05	5,40	5,27
N	4,13	4,18	

Digitized by Google

Diese Verbindung löst sich leicht in warmem Eisessig, ziemlich schwer in Benzol und schwer in Alkohol, Äther und Ligroin. Ihre Lösung in Eisessig absorbiert Brom, und die Lösung in Aceton reduziert Permanganat. Die Verbindung ist merkbar löslich in Natronlauge, und ihre alkoholische Lösung wird von Ferrichlorid dunkelgrün gefärbt. Dieselbe Substanz wurde auch erhalten durch Kochen von Phenacylanilin mit benzoylessigsaurem Methyl. Beim Kochen von Phenacylanilin mit Benzoylessigester bei Gegenwart von Eisessig wurde kein krystallisierter Körper erhalten.

Oxim. Die oben beschriebene Benzoylverbindung wurde 30 Minuten mit Hydroxylaminhydrochlorid, Natriumacetat und wasserhaltigem Eisessig gekocht. Beim Erkalten schieden sich blaßgelbe, rhombische Tafeln ab, die unter Zersetzung bei 215° schmolzen. Das Oxim ist ziemlich schwer löslich in Eisessig, löst sich träge in Natronlauge und wird von Essigsäure wieder ausgefällt.

0,1871 g gaben 0,0950 H_2O und 0,5357 CO_2.
0,1804 g „ 0,0849 H_2O „ 0,5147 CO_2,
3,743 mg „ 0,267 ccm trocknes Stickgas bei 21° u. 751 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{18}O_2N_2$	Gef.	
C	77,94	78,09	77,81
H	5,12	5,68	5,27
N	7,91	8,18	

1-Phenyl-3-p-tolyl-4-acetyl-5-oxypyrrol.

2 g p-Methylphenacylanilin wurden in einem offenen Kolben mit 2 g Acetessigester 1 Stunde gelinde gekocht. Beim Versetzen mit Alkohol krystallisierte der neue Körper und wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Er stellte grünlichgelbe, vierseitige Säulen dar, die bei 100 bis 101° schmolzen und 1,65 g wogen.

3,570 mg gaben 1,96 H_2O und 10.27 CO_2.
0,1981 g „ 0,1075 H_2O und 0,5689 CO_2.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{19}H_{17}O_2N$	Gef.	
C	78,32	78,46	78,32
H	5,89	6,14	6,07

Diese Substanz löst sich leicht in warmem Alkohol, in Benzol, Eisessig und Äther, schwer aber in Ligroin. Sie ist merkbar löslich in Natronlauge. Ihre alkoholische Lösung wird von Ferrichlorid dunkelgrün gefärbt. In Aceton gelöst, reduziert sie Permanganat, und in Eisessig absorbiert sie Brom.

Oxim. Die oben beschriebene Verbindung wurde mit Hydroxylaminhydrochlorid, Natriumacetat und wasserhaltigem Eisessig $^1/_2$ Stunde gekocht. Das mit Wasser ausgefällte und aus Eisessig umkrystallisierte Oxim stellte kompakte, schwach gelbliche Krystalle dar, die beim langsamen Erhitzen unter Zersetzung bei 202° schmolzen.

3,793 mg gaben 0,289 ccm trocknes Stickgas bei 16° u. 766 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{18}O_2N_2$	Gef.
N	9,15	9,07

1-Phenyl-3-p-tolyl-4-benzoyl-5-oxypyrrol (IV).

2 g p-Methylphenacylanilin wurden mit 3 g Benzoylessigester 30 Minuten gelinde gekocht. Beim Erkalten erstarrte das Reaktionsprodukt und wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Die neue Verbindung krystallisierte in rhombischen, grünlichgelben Tafeln, die bei 187—188,5° schmolzen und 1,8 g wogen.

3,025 mg gaben 1,52 H_2O und 9,08 CO_2.

	Ber. für $C_{24}H_{19}O_2N$	Gef.
C	81,55	81,86
H	5,42	5,62

Diese Verbindung löst sich leicht in heißem Eisessig und in Benzol, ziemlich schwer in Alkohol und in Äther und schwer in Ligroin. Die alkoholische Lösung wird von Ferrichlorid dunkelgrün gefärbt. Die Verbindung reduziert Permanganat und absorbiert Brom.

Digitized by Google

Oxim. Die Verbindung wurde mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in wasserhaltigem Eisessig 30 Minuten gekocht. Das Oxim wurde mit Wasser ausgefällt und aus Eisessig umkrystallisiert. Gelbliche Krystallschuppen, die unter Zersetzung bei 224° schmolzen.

3,230 mg gaben 0,206 ccm trocknes Stickgas bei 18° u. 754 mm Druck.

	Ber. für $C_{24}H_{20}O_2N_2$	Gef.
N	7,61	7,42

1-Phenyl-3-p-tolyl-pyrrolon(-5).

1 g 1-Phenyl-3-p-tolyl-4-acetyl-5-oxypyrrol wurde auf dem Wasserbad mit einer Mischung von gleichen Teilen Wasser und konz. Schwefelsäure erhitzt. Die organische Substanz schmolz zuerst, um nach $^1/_2$ Stunde wieder fest zu werden. Sie wurde alsdann durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt und krystallisierte dabei in feinen, fast weißen Nadeln, die bei 215—217° schmolzen und 0,45 g wogen.

3,202 mg gaben 1,75 H_2O und 9,57 CO_2.
4,903 mg „ 0,245 ccm trocknes Stickgas bei 17° u. 744 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{15}ON$	Gef.
C	81,89	81,51
H	6,07	6,12
N	5,62	5,76

Dieser Körper löst sich leicht in Eisessig und ziemlich leicht in Benzol, ziemlich schwer aber in Alkohol und Äther und schwer in Ligroin. Seine alkoholische Lösung wird von Ferrichlorid nicht gefärbt. Die Lösung in Aceton reduziert Permanganat. In Eisessig gelöst, absorbiert der Körper Brom, und es entsteht eine schwer lösliche Bromverbindung, vermutlich ein Monobromderivat. Die Lösung des Pyrrolons in Aceton wird von Natronlauge zuerst schwach grün, dann hellblau gefärbt.

Das 1-Phenyl-3-p-tolyl-4-benzoyl-5-oxypyrrol wurde in derselben Weise mit mäßig konz. Schwefelsäure erhitzt. In den kälteren Teilen des Gefäßes sublimierte

Digitized by Google

Benzoesäure (Mischschmelzpunkt). Der aus der Reaktionsmasse gewonnene Körper schmolz bei 215—217° und wurde ebenfalls durch Mischschmelzpunkt als das 1-Phenyl-3-p-tolylpyrrolon(-5) erkannt .

β-Phenacylaminocrotonsäureester (V).

3,5 g ω-Aminoacetophenonhydrochlorid wurden mit 2 g trocknem Natriumcarbonat gemischt und 3 g Acetessigester zugesetzt. Die Mischung wurde $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt, wobei sich unter Aufschäumen Kohlendioxyd entwickelte. Das Reaktionsprodukt wurde aus Alkohol krystallisiert und stellte farblose, platte Nadeln dar, die bei 102—103° schmolzen und 1,4 g wogen.

0,1778 g gaben 0,4459 CO_2 und 0,1128 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{17}O_3N$	Gef.
C	67,99	68,40
H	6,94	7,10

Der β-Phenacylaminocrotonsäureester löst sich leicht in Benzol, Eisessig und warmem Alkohol, ziemlich leicht in Äther und schwer in Ligroin. Er reduziert Permanganat und absorbiert Brom. Seine alkoholische Lösung wird von Ferrichlorid tief rotbraun gefärbt. Bei einstündigem Sieden mit Eisessig wurde die Verbindung in den bei 107—108° schmelzenden 3-Phenyl-5-methylpyrrol-4-carbonsäureester übergeführt, der durch Mischschmelzpunkt mit nach Knorr[1]) hergestellter Substanz identifiziert wurde.

1,5-Dimethyl-3-phenylpyrrol-4-carbonsäureester (VI).

4 g Phenacylmethylaminhydrobromid wurden in Eisessig mit 2,5 g (theor. 2,26) Acetessigester und 2 g (theor. 1,43) Natriumacetat 1 Stunde gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser ausgefällt. Nach einigem Stehen in der Kälte erstarrte das abgeschiedene Öl und die Verbindung wurde aus Alkohol krystallisiert. Sie

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3002 (1902).

Digitized by Google

stellt farblose, vierseitige Säulen dar, die bei 53—54° schmelzen. Ausbeute 3,7 g.

0,1945 g gaben 0,5313 CO_2 und 0,1281 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{17}O_2N$	Gef.
C	74,04	74,50
H	7,05	7,37

Diese Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, schwer aber in Ligroin. Sie wurde auch durch Erhitzen von Phenacylmethylaminhydrobromid mit Acetessigester und trocknem Natriumcarbonat auf dem Wasserbad hergestellt.

1,5-Dimethyl-3-phenylpyrrol-4-carbonsäure.

3,7 g des obenstehenden Pyrrolcarbonsäureesters wurden mit überschüssigem Kalihydrat in wasserhaltigem Alkohol 4 Stunden gekocht. Die klare Lösung wurde mit Wasser versetzt, wobei sich eine geringe Menge unveränderten Esters abschied. Die Lösung wurde mit Chlorwasserstoff angesäuert, und der weiße Niederschlag durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt. Der neue Körper stellte feine, farblose Nadeln dar, die unter Gasentwicklung bei 174—175° schmolzen und 3,2 g wogen.

0,1979 g gaben 0,5264 CO_2 und 0,1107 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{13}O_2N$	Gef.
C	72,52	72,54
H	6,09	6,26

Diese Säure löst sich ziemlich leicht in Benzol, ziemlich schwer aber in Alkohol und schwer in Ligroin und Äther.

1,5-Dimethyl-3-phenylpyrrol (VII).

3 g der obenstehenden Carbonsäure wurden unter Erhitzen in einer geringen Menge Eisessig aufgelöst, wobei eine lebhafte Gasentwicklung stattfand. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung wurde die Lösung kurz zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten krystallisierte

Digitized by Google

das Pyrrol in quadratischen, atlasglänzenden Krystallaggregaten. Beim Umrystallisieren aus Methylalkohol wurden platte, farblose Säulen erhalten, die bei 56—57° schmolzen und 0,7 g wogen.

0,1683 g gaben 0,5182 CO_2 und 0,1183 H_2O.
0,2121 g „ 15,2 ccm trockenes Stickgas bei 19° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{13}N$	Gef.
C	84,15	83,98
H	7,66	7,87
N	8,19	8,29

Diese Verbindung löst sich sehr leicht in Äther und Eisessig, leicht in Alkohol und Benzol, schwer aber in Ligroin. Ihre mit Chlorwasserstoff versetzte alkoholische Lösung färbt einen Fichtenspan schnell purpurrot. Ihr Geruch ist schwach, ähnelt aber dem des N-Phenylpyrrols. Ihre alkoholische Lösung wird nach Zusatz von Chlorwasserstoff langsam rot gefärbt, nach einigen Stunden erscheint sie tief bordeauxrot. Dieses Pyrrol ist auch in reinem Zustande ziemlich zersetzlich und wird in einem Tage in eine schmierige Masse verwandelt.

Herstellung des β-Naphthylphenacylamins.

Das β-Naphthylphenacylamin ist früher von Kunckell[1]) hergestellt worden, der aber nur kurze Angaben darüber gegeben hat, nach welchen es mir nicht gelang, die Verbindung in genügender Ausbeute zu erhalten. Ich habe das folgende Verfahren zweckmäßig gefunden.

28,6 g β-Naphthylamin (2 Mol.) wurden unter Erwärmen in 250 ccm Alkohol gelöst. 20 g ω-Bromacetophenon wurden zu der etwa 50° warmen Lösung zugesetzt, und die Auflösung durch Umrühren beschleunigt. Binnen kurzem krystallisierte das Naphthylphenacylamin und wurde durch Krystallisation aus Benzol gereinigt. Ausbeute 19,5 g. Ich fand den Schmelzp. 153—154°, also etwas höher als Kunckell.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 575 (1897)

Digitized by Google

0,1784 g gaben 0,5387 CO_2 und 0,0931 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{15}ON$	Gef.
C	82,73	82,36
H	5,79	5,84

1-β-Naphthyl-3-phenyl-4-acetyl-5-oxypyrrol.

2 g β-Naphthylphenacylamin wurden 30 Minuten mit 3 g Acetessigester gelinde gekocht; beim Versetzen der Reaktionsmasse mit Alkohol erstarrte die neue Verbindung. Aus Eisessig krystallisiert, erhielt man grünlich gelbe Säulen, die bei 117—118° schmolzen und 1,7 g wogen.

0,1850 g gaben 0,5476 CO_2 und 0,0945 H_2O.
0,1865 g „ 0,5512 CO_2 „ 0,0877 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{17}O_2N$	Gef.	
C	80,71	80,73	80,60
H	5,24	5,72	5,26

Diese Verbindung löst sich leicht in Eisessig, Aceton und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol und schwer in Äther und Ligroin. Ihre Lösung in Aceton reduziert Permanganat, und die Lösung in Eisessig absorbiert Brom unter Abscheidung eines krystallisierten Körpers. Die Verbindung ist kaum löslich in Natronlauge, die alkoholische Lösung wird aber von Ferrichlorid schwarzgrün gefärbt.

Oxim. 1 g der obigen Verbindung wurde 30 Minuten mit 0,5 g Hydroxylaminhydrochlorid und 0,5 g Natriumcarbonat in alkoholischer Lösung gekocht. Das Oxim wurde mit Wasser ausgefällt und aus Eisessig umkrystallisiert. Platte Säulen, die unter Zersetzung bei 186° schmolzen und 0,6 g wogen.

0,1560 g gaben 0,4432 CO_2 und 0,0790 H_2O.
4,058 mg „ 0,283 ccm trockenes Stickgas bei 18° und 764 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{18}O_2N_2$	Gef.
C	77,17	77,48
H	5,30	5,67
N	8,19	8,22

Digitized by Google

Dieses Oxim löst sich ziemlich leicht in Eisessig, schwer aber in Alkohol. Es löst sich in Natronlauge und wird von Essigsäure wieder ausgefällt.

1-β-Naphthyl-3-phenylpyrrolon(-5).

Das 1-β-Naphthyl-3-phenyl-4-acetyl-5-oxypyrrol wurde mit einer Mischung aus gleichen Volumteilen Wasser und konz. Schwefelsäure erhitzt. Binnen kurzem schmolz die Substanz, um bei fortgesetztem Erhitzen wieder fest zu werden. Das Reaktionsgemisch roch stark nach Essigsäure. Das Pyrrolon wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Es stellte dünne, unregelmäßige Tafeln von schwach grünlich gelber Farbe dar, die bei 184 bis 185° schmolzen.

0,1839 g gaben 0,5697 CO_2 und 0,0936 H_2O.
0,1792 g „ 7,80 ccm trockenes Stickgas bei 27° und 762 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{15}ON$	Gef.
C	84,18	84,49
H	5,30	5,70
N	4,91	4,97

Die Substanz löst sich leicht in heißem Eisessig, ziemlich schwer in Benzol und schwer in Alkohol, Äther und Ligroin; sie absorbiert Brom und reduziert Permanganat.

Diphenacylphenylamin.

2 g Phenacylanilin wurden in einem Schwefelsäurebade mit 2 g Oxalsäureester bis 150° erhitzt. Beim Versetzen der Reaktionsmasse mit Alkohol krystallisierte ein schwerlöslicher Körper. Er wurde durch Umkrystallisationen aus Eisessig gereinigt und stellte nadelförmige, fast weiße Krystalle dar, die bei 236—240° schmolzen und 0,3 g wogen.

0,1736 g gaben 0,5237 CO_2 und 0,0931 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{19}O_2N$	Gef.
C	80,19	79,97
H	5,82	5,83

Digitized by Google

Die Vermutung, dieser Körper sei das von Braun[1]) beschriebene Diphenacylphenylamin, Schmelzp. 225°, bestätigte sich dadurch, daß Phenacylanilin bei halbstündigem Kochen mit ω-Chloracetophenon in alkoholischer Lösung in eine bei 236—240° schmelzende Verbindung übergeführt wurde, die sich durch Mischschmelzpunkt als identisch mit der oben erwähnten Verbindung erwies. Der von Braun angegebene Schmelzpunkt ist deshalb zu niedrig.

1,3-Diphenylpyrrolon(-5) (VIII).

2 g 1,3-Diphenyl-4-benzoyl-5-oxypyrrol wurden auf dem Wasserbade mit 5 ccm Wasser und 10 ccm konz. Schwefelsäure eine Stunde erhitzt, wobei Benzoesäure in den kälteren Teil des Gefäßes sublimierte. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser versetzt, und der abgeschiedene Körper aus Eisessig umkrystallisiert. Ausbeute 0,55 g. Schmelzp. 169—170°. Analyse I.

Dasselbe Oxypyrrol wurde im Einschmelzrohr mit konz. Chlorwasserstoffsäure 4 Stunden bis 140—150° erhitzt. Nach Reinigung schmolz das Produkt bei 169 bis 170° und erwies sich identisch mit dem oben hergestellten Körper (Mischschmelzpunkt).

10 g 1,3-Diphenyl-4-acetyl-5-oxypyrrol wurden mit 20 ccm Wasser und 20 ccm konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt. Die Substanz schmolz zuerst, um nach einer halben Stunde wieder fest zu werden. Sie wurde aus Eisessig umkrystallisiert, wog dann 6,5 g und schmolz bei 169—170°. Analysen II und III. Durch Mischschmelzpunkt wurde ihre Identität mit der aus der Benzoylverbindung hergestellten Substanz bewiesen.

Dasselbe Oxypyrrol wurde 1 Stunde mit Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) gekocht. Das Reaktionsprodukt erwies sich durch Mischschmelzpunkt als identisch mit der mittelst mäßig konz. Schwefelsäure hergestellten Substanz. Analyse IV.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2144 (1908).

Digitized by Google

Dasselbe Oxypyrrol wurde mit 99prozentigem Hydrazinhydrat kurz auf dem Wasserbade erhitzt. Das Produkt war das Pyrrolon Schmelzp. 169—170° (Mischschmelzpunkt).

Dasselbe Oxypyrrol wurde in alkoholischer Lösung mit Natriumcarbonat und Hydroxylaminchlorhydrat gekocht. Bei halbstündigem Erhitzen wurde das Oxim erhalten, wurde jedoch das Erhitzen bis 1 Stunde verlängert, wurde das Pyrrolon, Schmelzp. 169—170°, erhalten. Analyse V.

5 g Phenacylanilin wurden 1 Stunde mit Malonsäureester gekocht. Beim Versetzen mit Wasser wurde ein krystallisierter Körper erhalten, der nach Reinigung 0,5 g wog und bei 169—170° schmolz. Durch Mischschmelzpunkt wurde er als Pyrrolon erkannt.

2 g Phenacylanilin wurden eine halbe Stunde mit 4 g Acetondicarbonsäureester gelinde gekocht. Aus dem Reaktionsgemisch wurden 0,4 g Pyrrolon, Schmelzp. 169 bis 170° isoliert (Mischschmelzpunkt). Analysen VI und VII.

Das 1,3-Diphenylpyrrolon(-5) krystallisiert aus Eisessig in farblosen, dünnen, langgestreckten Tafeln.

I. 0,1959 g gaben 0,5868 CO_2 und 0,1002 H_2O.
II. 0,2022 g „ 0,6018 CO_2 „ 0,0974 H_2O.
III. 0,2015 g „ 10,0 ccm trockenes Stickgas bei 18° und 744 mm Druck.
IV. 0,1331 g „ 0,3983 CO_2 und 0,0682 H_2O.
V. 0,1825 g „ 0,5465 CO_2 „ 0,0956 H_2O.
VI. 0,1983 g „ 0,5959 CO_2 „ 0,1029 H_2O.
VII. 0,1944 g „ 10,0 ccm trockenes Stickgas bei 15° und 741 mm Druck.

	Ber. für	Gef.						
	$C_{16}H_{13}ON$	I	II	III	IV	V	VI	VII
C	81,67	81,69	81,21	—	81,61	81,67	81,96	—
H	5,57	5,72	5,39	—	5,73	5,86	5,81	—
N	5,96	—	—	5,70	—	—	—	5,94

Das 1,3-Diphenylpyrrolon(-5) löst sich leicht in heißem Eisessig, ziemlich schwer aber in Benzol und schwer in Alkohol, Äther und Ligroin. Es löst sich

Digitized by Google

nicht in Natronlauge. Die Lösung in Aceton reduziert Permanganat. Die Lösung in Eisessig absorbiert Brom, es entsteht dabei das schwerlösliche 1-p-Bromphenyl-3-phenylpyrrolon(-5). Das Pyrrolon reagiert nicht mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure. In trockenem Benzol gelöst, reagiert es nicht mit Acetylchlorid, auch nicht bei anhaltendem Kochen. Die Lösung in Aceton wird von Natronlauge zuerst grün, dann blau und zuletzt tief ultramarinblau gefärbt. Beim Ansäuern wird die Lösung hellrot, und die rote Farbe geht langsam in hell Rotgelb über.

1-p-Bromphenyl-3-phenylpyrrolon(-5) (IX).

5 g des obenstehenden Pyrrolons wurden in lauwarmem Eisessig gelöst und 3,5 g Brom zugesetzt (1 Mol. = 3,4 g). Eine reichliche Menge der Bromverbindung schied sich in fester Form ab. Das Produkt wurde mit Wasser ausgefällt und aus Eisessig umkrystallisiert. Es stellte glänzende, farblose Schuppen dar, die bei 207 bis 209° schmolzen und 6 g wogen.

0,2031 g gaben 0,4558 CO_2, 0,0721 H_2O und 0,0512 Br.

	Ber. für $C_{16}H_{12}ONBr$	Gef.
C	61,15	61,21
H	3,85	3,97
Br	25,45	25,21

Diese Verbindung löst sich leicht in siedendem Eisessig und Benzol, schwer aber in Alkohol, Äther und Ligroin. In Benzol gelöst, absorbiert sie Brom, und ihre Lösung in Aceton reduziert Permanganat. Ihre Lösung in Aceton wird von Natronlauge in derselben Weise gefärbt wie das 1,3-Diphenylpyrrolon.

Phenylmaleinsäure-p-bromphenylimid (X).

5 g der obenstehenden Bromverbindung wurden in Eisessig gelöst, und unter Erwärmen auf dem Wasserbade wurden 4,3 g Chromsäure in kleinen Portionen zugesetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Produkt mit

Digitized by Google

Wasser ausgefällt und aus Eisessig umkrystallisiert. Es stellte goldgelbe Nadeln dar, die bei 158—159° schmolzen und 2,0 g wogen.

0,2235 g gaben 0,0647 H_2O, 0,4801 CO_2 und 0,0543 Br.
8,65 mg „ 0,315 ccm trockenes Stickgas bei 15° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{10}O_2NBr$	Gef.
H	3,07	3,24
C	58,54	58,58
Br	24,37	24,30
N	4,27	4,29

Die Verbindung löst sich leicht in warmem Eisessig und warmem Benzol, ziemlich leicht in Alkohol und Äther, schwer aber in Ligroin. Sie reduziert Permanganat, absorbiert aber nicht Brom. Die Verbindung wurde bei sechsstündigem Kochen mit Schwefelsäure nicht zerlegt.

Aufspaltung des Phenylmaleinsäure-p-bromphenylimids.

1 g Phenylmaleinsäure-p-bromphenylimid wurde mit Natronlauge gekocht. Im Rückflußkühler setzten sich Krystalle des bei 62—63° schmelzenden p-Bromanilins ab. Die alkalische Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Verdunsten des Äthers wurde der Rückstand aus Benzol umkrystallisiert. Es wurden feine, farblose Nadeln erhalten, die bei 128—129° unter gelinder Gasentwicklung schmolzen.

3,290 mg gaben 1,30 H_2O und 7,50 CO_2.

	Ber. für $C_{10}H_8O_4$	Gef.
H	4,20	4,42
C	62,48	62,17

Die Substanz geht beim Schmelzen in das Phenylmaleinsäureanhydrid über, und stellt demgemäß die *Phenylfumarsäure* dar.

Die in den Mutterlaugen der Krystallisation aus Benzol zurückbleibende Substanz wurde durch Waschen

Digitized by Google

mit Wasser von Phenylfumarsäure befreit, und durch Krystallisation aus Kohlendisulfid gereinigt. Sie schmolz bei 119—120°.

5,206 mg gaben 1,81 H_2O und 13,08 CO_2.

	Ber. für $C_{10}H_6O_3$	Gef.
C	68,95	68,52
H	3,47	3,99

Die Substanz wurde durch Mischschmelzpunkt mit nach Alexander[1]) hergestelltem Phenylmaleinsäureanhydrid als solches erkannt.

1,3-Diphenyl-5-chlorpyrrol (XI).

5 g 1,3-Diphenylpyrrolon(-5) wurden mit 30 g Phosphortrichlorid im Einschmelzrohr $1^1/_2$ Stunden in einem siedenden Wasserbade erhitzt. Die flüssige Reaktionsmasse wurde in Wasser ausgegossen und der ausgeschiedene, halbfeste Körper aus Methylalkohol umkrystallisiert. Farblose, rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt 77—78°, Ausbeute 1,1 g.

0,2210 g gaben 0,6168 CO_2, 0,1021 H_2O und 0,0301 Cl.

	Ber. für $C_{16}H_{12}NCl$	Gef.
C	75,71	76,12
H	4,76	5,17
Cl	13,98	13,62

Dieses Chlorpyrrol löst sich sehr leicht in Benzol und Eisessig, leicht in siedendem Alkohol und ziemlich leicht in Methylalkohol, Äther und Ligroin. Es gibt keine Fichtenspanreaktion. Beim Erhitzen vergast es ohne nennenswerte Zersetzung.

1,3-Diphenylpyrrol (XII).

1 g 1,3-Diphenyl-5-chlorpyrrol wurde im Einschmelzrohr mit Jodwasserstoffsäure spez. Gew. 1,22 und einer Messerspitze roten Phosphors 3 Stunden bis 130° erhitzt. Das Produkt wurde aus Alkohol krystallisiert. Farblose,

[1]) Diese Annalen 258, 76 (1890).

Digitized by Google

sehr schmale, rhombische Tafeln mit starkem Glanze, vom Schmelzp. 122—123°, Ausbeute 0,4 g.

0,1743 g gaben 0,5589 CO_2 und 0,0958 H_2O.
0,1604 g „ 8,9 ccm trockenes Stickgas bei 17° u. 768 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{13}N$	Gef.
C	87,63	87,45
H	5,98	6,15
N	6,39	6,60

Das 1,3-Diphenylpyrrol löst sich sehr leicht in Eisessig und Benzol, leicht in Äther und ziemlich leicht in siedendem Alkohol und Ligroin. Die mit Chlorwasserstoffsäure versetzte alkoholische Lösung färbt einen Fichtenspan dunkelblau. Es reduziert nicht Permanganat und absorbiert kein Brom. Beim Erhitzen vergast es vollständig und ohne Zersetzung.

Phenylmaleinsäurephenylimid.

1 g 1,3-Diphenylpyrrolon(-5) wurde, in Eisessig gelöst, unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit 1,2 g Chromsäure in kleinen Portionen versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus Eisessig und aus Alkohol umkrystallisiert. Der erst nach wiederholten Krystallisationen in reinem Zustande erhaltene Stoff stellte kanariengelbe, glänzende Blättchen dar, Schmelzp. 116 bis 117°, Ausbeute 0,1 g. Der Körper löst sich leicht in Eisessig und in warmem Alkohol.

3,621 mg gaben 1,51 H_2O und 10,20 CO_2.
7,54 mg „ 0,376 ccm trockenes Stickgas bei 16° u. 741 mm Druck

	Ber. für $C_{16}H_{11}O_2N$	Gef.
C	77,08	76,83
H	4,45	4,67
N	5,62	5,74

Phenylchlormaleinsäurephenylimid (XIII).

5 g 1,3-Diphenylpyrrolon(-5) wurden in einem Mörser mit 25 g Phosphorpentachlorid gemischt. Nach Ein-

Digitized by Google

führung der Mischung in einen Kolben wurde so viel Phosphoroxychlorid zugesetzt, daß die Masse nur teilweise davon gefeuchtet wurde. Beim Erwärmen in einem Schwefelsäurebade auf 50—60° wurde eine Gasentwicklung beobachtet, nach deren Aufhören die Temperatur bis auf 90° gesteigert wurde, ohne daß sich weiter Gas entwickelte. Die flüssige Reaktionsmasse schied, in Wasser gegossen, ein gelbes Öl ab, das beim Erkalten erstarrte. Aus Eisessig wurden große, nadelförmige Krystalle erhalten; Schmelzp. 103—104°, Ausbeute 2,3 g.

0,1814 g gaben 0,4528 CO_2, 0,0618 H_2O und 0,0225 Cl.
0,2013 g „ 9,0 ccm trockenes Stickgas bei 17° u. 768 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{10}O_2NCl$	Gef.
C	67,70	68,08
H	3,55	3,81
Cl	12.50	12,40
N	4,94	5,32

Dieser Körper löst sich leicht in Eisessig, Benzol und Äther, ziemlich leicht in Alkohol, schwer aber in Ligroin. Er reduziert Permanganat, absorbiert aber kein Brom.

Phenylchlormaleinsäureanhydrid (XV).

2 g des obenstehenden Phenylimids wurden in warmer Natronlauge aufgelöst. Nach Erkalten und Filtrieren wurde die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert, wobei ein fast weißer Niederschlag erhalten wurde. Die Mutterlauge war frei von Chlor, gab aber die Reaktionen der Anilinsalze. Der feste Körper wurde durch Auflösen in Natriumcarbonatlösung, Filtrieren und Ausfällen mit Chlorwasserstoffsäure gereinigt. Der Schmelzp. 83—84° wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol nicht verändert. Farblose, rhombische Tafeln, die 0,4 g wogen und frei von Stickstoff waren.

0,1433 g gaben 0,3033 CO_2 und 0,0351 H_2O und 0,0243 Cl.
0,1951 g „ 0,4125 CO_2 „ 0,0435 H_2O „ 0,0325 Cl.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{10}H_5O_3Cl$	Gef.	
C	57,55	57,72	57,66
H	2,42	2,74	2,49
Cl	17,01	16,96	16,66

Das Anhydrid löst sich sehr leicht in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, schwer aber in Ligroin und Wasser. Es löst sich leicht in Natronlauge, schmeckt schwach sauer, rötet Lackmus und macht Kohlendioxyd aus Natriumcarbonat frei. In Aceton gelöst reduziert es Permanganat, absorbiert aber in Eisessig kein Brom.

Eine kleine Menge des Anhydrids wurde in Natronlauge aufgelöst und unter Erwärmen mit Permanganat oxydiert. Es wurde Benzoesäure erhalten (Mischschmelzpunkt, Geruch des Esters).

Beim Titrieren unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator verbrauchten 0,1595 g des Anhydrids 7,81 ccm 0,2019 n-Natronlauge oder auf 1 Mol. $C_{10}H_5O_3Cl$ 2,06 Mol. NaOH. Die Säure ist demgemäß zweibasisch.

Phenylbrommaleinsäure-p-bromphenylimid (XVIII).

10 g 1-p-Bromphenyl-3-phenylpyrrolon(-5) wurden, in siedendem Eisessig gelöst (Tonscherben als Siedesteine), in kleinen Portionen mit 20 g Brom (etwa 4 Mol.) versetzt. Theoretisch würden 3 Mol. genügen, man muß aber einen Überschuß verwenden, weil während des Siedens Brom entweicht. Schließlich wurde das überschüssige Brom fortgekocht und das Produkt mit Wasser ausgefällt. Aus Eisessig wurden krystallisierte, entweder dünne, hellgelbe Tafeln, Schmelzp. 105—107°, oder aber in anderen Fällen stark kanariengelbe, vierseitige Säulen erhalten, die bei 128—130° schmolzen. Ausbeute 9,7 g.

Die hellgelbe Modifikation scheidet sich vorzugsweise aus kalten Lösungen ab, während die höher schmelzende aus warmen Lösungen erhalten wurde. Durch Impfen gelingt es jedoch aus einer Lösung die Modifikation zu erhalten, mit der man geimpft hat. Wird die hellgelbe

Digitized by Google

Modifikation einige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt und mit der höherschmelzenden geimpft, wird die ganze Masse in die höherschmelzende Modifikation verwandelt. Ebenso gelingt es, die unterkühlte Schmelze der höherschmelzenden Modifikation durch Impfen in die niedrigerschmelzende zu verwandeln. Beim Aufbewahren verwandelt sich die hellgelbe Modifikation in die höherschmelzende und diese Umwandlung geht von besonderen Stellen des Präparates aus, so daß eine Krystallkruste der hellgelben Modifikation nach einigen Monaten kanariengelbe Flecke bekommt. Analyse I ist mit der bei 128 bis 130° schmelzenden Modifikation, Analyse II mit der bei 105—107° schmelzenden ausgeführt.

I. 0,1940 g gaben 0,3389 CO_2 und 0,0426 H_2O und 0,0754 Br.
II. 0,2295 g „ 0,3982 CO_2 „ 0,0495 H_2O „ 0,0891 Br.

	Ber. für $C_{16}H_9O_2NBr_2$	Gef. I	Gef. II
C	47,19	47,64	47,32
H	2,23	2,46	2,41
Br	39,28	38,87	38,82

Beide Modifikationen dieser Verbindung lösen sich sehr leicht in Benzol, leicht in Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol und schwer in Ligroin. Gleich konzentrierte und in der Kälte bereitete Lösungen der beiden Modifikationen in Benzol zeigen für das unbewaffnete Auge keine Verschiedenheit der Farbe und im Taschenspektroskop keine Verschiedenheit der Absorption. Sie reduzieren beide leicht Permanganat, absorbieren aber kein Brom. Beim Kochen mit Natronlauge wird kein Brom abgegeben. Die Verbindung wurde bei 3-stündigem Kochen mit Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzt.

Wurde das 1-p-Bromphenyl-3-phenylpyrrolon(-5) — in Eisessig gelöst — mit nur 1 oder 2 Mol. Brom behandelt, wurde es nur teilweise verwandelt. Beim Verwenden von 3 Mol. Brom wurde zwar die obige Verbindung erhalten, sie war aber mit unverändertem Ausgangsmaterial

Digitized by Google

verunreinigt, das durch Umkrystallisationen nur schwer entfernt werden kann.

Aufspaltung des Phenylbrommaleinsäure-p-bromphenylimids.

Das Phenylbrommaleinsäure-p-bromphenylimid löst sich in Natriumäthylatlösung leicht auf, und binnen kurzem ist die Lösung farblos. Wasser und Chlorwasserstoffsäure fällen eine weiße Substanz, die, aus Alkohol umkrystallisiert, halogenfrei ist; Schmelzp. 96—97°. Eine geringe Menge davon wurde in verdünntem Amoniak gelöst und die Lösung in gelinder Wärme eingetrocknet. Der Rückstand schmolz bei 144° unter starker Gasentwicklung und verhält sich deshalb wie das Ammoniumsalz der Phenyläthoxymaleinsäure. Der bei 96—97° schmelzende Körper wurde durch Analyse als Phenyläthoxymaleinsäureanhydrid erkannt.

0,1745 g gaben 0,4243 CO_2 und 0,0760 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{10}O_4$	Gef.
C	66,02	66,31
H	4,62	4,87

Die Mutterlauge von der Ausfällung des Phenyläthoxymaleinsäureanhydrids wurde mit überschüssiger Natronlauge versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Verdunsten des Äthers blieb ein bromhaltiger Körper zurück, er zeigte den Schmelzpunkt des p-Bromanilins 62—63°. Beim Acetylieren gab er das bei 165 bis 167° schmelzende p-Bromacetanilid.

Bromierung des 1-p-Bromphenyl-3-phenylpyrrolons(-5).

1 g des Pyrrolons wurde 1 Stunde im Einschmelzrohr mit 4 g trockenem Brom in einem siedendem Wasserbade erhitzt. Nach Erkalten wurde das Rohr geöffnet, wobei große Mengen von Bromwasserstoff entwichen. Das Produkt wurde mit trockenem Benzol behandelt. Ein gelber Körper blieb ungelöst, er schmolz unter Zersetzung bei 237°, färbte sich aber schon bei 200° dunkel.

Digitized by Google

4,806 mg gaben 0,88 H_2O und 6,14 CO_2.

	Ber. für $C_{16}H_{11}ONBr_4$	Gef.
C	34,73	34,84
H	2,01	2,05

Dieser Körper ist fast unlöslich in Eisessig, Benzol und Wasser. Beim Kochen mit Wasser wurde kein Brom abgespalten.

(Geschlossen den 17. Mai 1916.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google